

Tartu Ülikool
Loodus- ja Tehnoloogiateaduskond
Ökoloogia ja Maateaduste Instituut
Geoloogia osakond

Triine Post

MEREVAIGULEIUD SAAREMAA
PÄRASTJÄÄAEGSETES SETETES

Magistritöö

Juhendaja: PhD Alar Rosentau

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja _____

allkiri ja kuupäev

Tartu 2014

Sisukord

Sissejuhatus	3
1. Balti merevaigu kujunemine ja levik.....	5
1.1. Merevaigu füüsikalis-keemilised omadused	5
1.2. Paleogeograafiline taust.....	6
1.3. Balti merevaigu tuntumad leiualad ja kaevandamine.....	9
2. Uuringuala kirjeldus	11
3. Materjal ja meetodika.....	13
3.1. Välitööd ja setete uurimine.....	13
3.2. Paleogeograafiliste rekonstruktsioonide koostamine	14
3.3. Geokeemilised meetodid	14
4. Tulemused	16
4.1. Geomorfoloogia.....	16
4.2. Litostratigraafia ja kronoloogia	18
4.3. Paleorannavööndi rekonstruktsioonid	23
4.4. Merevaiguleidude geokeemilised omadused.....	25
4.4.1. Süsiniku ja vesiniku stabiilsete isotoopide suhted	25
4.4.2. Infrapunaspektroskoopia	26
5. Arutelu ja järeldused.....	29
Kokkuvõte	35
Natural amber in the postglacial sediments of Saaremaa	37
Tänuavaldused	39
Kasutatud materjalid.....	40

Sissejuhatus

Merevaik on kaunis ehtematerjal, mis lummab inimesi juba aegade hämarusest, sellele on omistatud üleloomulikke võimeid ja tervendavaid omadusi. Läänemere piirkonnas leviv Balti merevaik ehk suksiniit on oluline nii kultuurses kui ökonoomilises mõttes. See mõjutas tähtsate kaubandusteede kulgemist Vana-Rooma- ja Keskajal (Czajkowski, 2009) ning on tänapäevalgi aktiivselt kaevandatav maavara. Looduslikku merevaiku võib leida kõikidelt kontinentidelt peale Antarktika, kokku rohkem kui sajast erinevast piirkonnast (Ots, 2006), millest silmapaistvamad on mitmed Euroopa riikide, Kanada, Kesk-Ameerika, Dominikaani Vabariigi ja Hiina leiukohad (Czajkowski, 2009). Loodusliku merevaigu esinemisest Eestis on aga väga vähe andmeid ning enamasti seondub merevaiguandmestik arheoloogiliste leidudega.

Mitmete Saaremaa pronksiaegsete merevaiguleidude arheoloogiline kontekst on seadnud kahtluse alla levinud arusaama, et muististest leitud merevaikesemed on sinna toimetatud kaupmeeste poolt. Andmed loodusliku merevaigu leidudest Saaremaa rannikult ja lähikonnast (Ots, 2012) annavad alust arvata, et mõned sellistest esemetest võiksid olla valmistatud kohalikust materjalist. See on tõstatanud küsimuse, kas Saaremaalt leitud looduslik merevaik on algupäraselt kujunenudki siinkandis või siia hiljem näiteks lainetuse abil transporditud. Viimasel juhul tekib omakorda küsimus, kust võiks meie merevaik pärit olla.

Uurimus on teostatud koostöös arheoloogia doktorandi, Mirja Otsaga, kes tegeleb eesti muististest leitud merevaigu uurimisega ja on sel teemal kaitsnud nii oma bakalaureuse- kui ka magistritöö. Mirja juhatas mulle kätte leiukoha Saaremaal Sõrve säärel Vintri külas, millest oli teada andnud kohalik elanik Silver Odra (sündinud 1931. aastal), kes oli ca. 20 aasta jooksul (aastast 1989) korjanud oma aiamaalt ja ümberkaudsetelt aladelt märkimisväärse koguse merevaiku – ligikaudu 200 tera, millest suurim diameetriga 5 cm. Terade kaal kokku on ligikaudu 200 g. Merevaik oli nähtavale ilmunud valdavalt maaparandustööde käigus (kraavide ja tiikide kaevamisel) ümbrusesse laiali puistatud kaevematerjali hulgast.

Käesoleva magistritöö eesmärgiks on selgitada Vintri loodusliku merevaigu võimalikku päritolu ning kirjeldada merevaiguleidude settekeskkonda ja omadusi. Vintri leiukoha setetest on teada Eestis kõige rohkem merevaiguleide ning nende geoloogiline kontekst oluline Saaremaa pronksiaja kultuuripärandi, sealhulgas tollaste kaubandusvõrgustike mõistmisel.

Töö käigus kirjeldati Vintri leiukoha setteid ning määrati nende vanust, uuriti merevaigu geokeemilisi omadusi ning koostati piikonna kohta Läänemere rannavööndi paleogeograafilised rekonstruktsioonid. Selgitamaks merevaigu sattumist Saaremaa setetesse uuriti kirjanduse põhjal hoovuste ja setete liikumist Läänemeres. Uurimus on valminud Eesti Teadusfondi uurimisprojekti „Läänemere rannavööndi pärastjääaegsed muutused ja selle seosed kiviaja asustusega Eestis“ ja PUT456 uurimistoetuse „Holotseeni meretaseme muutused ja kiviaja asustus Fennoskandia maakerke äärealal Läänemere idaosast Valge mereni“ raames.

1. Balti merevaigu kujunemine ja levik

1.1. Merevaigu füüsikalised-keemilised omadused

Merevaik on laialt levinud üldnimetus fossiilsete vaikude kohta, mida on teadaolevalt kokku rohkem kui 150 liiki (Ots, 2006; Kosmowska-Ceranowicz, 2008). Merevaigu tekkeae, kogused, kvaliteet, värvused ning seda produtseerinud puuliigid on paikkonniti erinevad. Kõige rohkem on tuntud merevaigu punakas-kollakas toon, ent esineb ka sinakaid ja tumepruune teri, mida kutsutakse mustaks merevaiguks (Gaigalas ja Halas, 2009). Seni vanim leitud merevaik pärineb Karboni ajastu lõpust (ca. 300 miljonit aastat vana) ja noorim Miotseenist (ca. 20 miljoni aasta vanune) (Czajkowski, 2009). Tüüpiliselt Läänemere piirkonnas leviva Balti merevaigu ehk suksiniidi vanuseks on vanemas kirjanduses pakutud 34–45 miljonit aastat (Ülem-Eotseen kuni Alam-Oligotseen) (Eilart, 1966), uuemates töödes aga 23,5–65 (Ots 2006) ja 40–60 miljonit aastat (Gaigalas ja Halas, 2009).

Keemiliselt on merevaik amorfne polümeerse ehitusega orgaaniline aine, üldise lihtsustatud valemiga $C_{10}H_{16}O$ (Guiliano et al. 2007; Czajkowski, 2009). See koosneb terpenoididest (Langenheim, 1969; 2003; Vávra, 2008), mis kujutavad endast kõige mitmekesisemat taimsete produktide gruppi (teada ca. 25 000 ühendit), mis kutsuvad esile näiteks biokeemilise kaitse funktsioone ja saadavad signaale kahjurite peletamiseks (Trapp ja Croteau 2001). Terpenoidide kõrval sisaldub merevaigus ka mitmeid alkohole, estreid, eeterlikke õlisid, fenoolseid ühendeid ja vett (Langenheim, 1969; Anderson, 1995; Wolfe, 2009). Merevaik on vees lahustumatu, kuid lahustub mõnedes alkoholides, eetris ja kloroformis (Guiliano et al. 2007; Czajkowski, 2009).

Balti merevaigu keemilisele koostisele on iseloomulik kõrgendatud kogus suksinaate (Wolfe et al. 2009), mis on merevaikhappe (butaandihape, $HOOC-(CH_2)_2-COOH$ (Czajkowski, 2009) derivaadid – tüüpiliselt soolad ja estrid (NCBI, 2014), millest tulenevalt nimetatakse seda ka suksiniidiks. Mõnesid neist ühenditest (nt *dimonoterpanyl succinate*) pole teada ühelgi tänapäeval okaspuul, mistõttu jääb selgusetuks, kas suksinaatide suur sisaldus Balti merevaigus peegeldab alliktaime metabolismi või diagenetilist muutumist (Yamamoto et al. 2006). Hüpoteesiga, et merevaikhape on

enamjaolt diogeneesi produkt ning ei oma kemotaksonoomilist tähtsust, klapiks asjaolu, et Balti merevaik ja teised fossiilsed vaigud on järjepidevalt vähem oksüdeeritud kui nende tänapäevased analoogid (Wolfe et al. 2009).

Puuvaigu muutumine merevaiguks on pikaajaline protsess, mis kulgeb temperatuuri, rõhu ja anaeroobsete tingimuste koosmõjul (Guiliano et al. 2007). Vaik, mis mööda puutüvesid nõrgus, tegi olenevalt loodusoludest läbi erinevaid tardumisjärke, mis mõjutasid merevaigu värvuse, läbipaistvuse, tekstuuri, kõvaduse ning kogu füüsilise ja keemilise karakteristika kujunemist (Eilart, 1966). Olulised olid iso- ja polümerisatsiooni, oksüdatsiooni ja bakteriaalsest aktiivsusest põhjustatud protsessid ning viimase staadiumina vaigu viibimine merekeskkonnas (Kosmowska-Ceranowicz, 2008). Stabiilse seisundi saavutas Balti merevaik pärast mattumist läbi keemilise muundumise ja lenduvate komponentide eraldumise (Otto & Wilde, 2001; Vávra, 2008; Gaigalas ja Halas, 2009). Vaik kaotas oma plastilisuse, muutus hapramaks ja tahkemaks kuni sellest sai merevaik (Czajkowski, 2009).

Balti merevaik on karpja murdega (Ots, 2006), selle kõvadus on Mohsi skaalas 2–2,5 ja sulamistemperatuur 250 – 300 °C (Czajkowski, 2009). Vaigu muundumisele merevaiguks pärast ümbersettimist basseini põhjas viitavad paljude merevaiguterade pindadel nähtavad merikarpide jäljendeid, mis said tekkida vaid plastsele materjalile (Kharin et al. 2004). Noorem materjal sisaldab varieeruvast koguses merevaikhapet, mis vaigu vananedes kristalliseerub, vähendades merevaigu plastilisust (Poinar Jr., 1992). Näiteks on Neogeeni suuri ja üsna puhtaid merevaiguteri raske murda, kuid Kriidiealised on juba rabedad ja purunevad kergesti (Czajkowski, 2009).

1.2. Paleogeograafiline taust

Eotseenis kulgesid nõgudes, kus tänapäeval näeme Läänemere lahtesid ja Kattegati väina, kaks suurt jõge, Eridanos ja Anarps, mille valgala hõlmas suurema osa praegusest Läänemerest, Skandinaavia- ja Baltimaadest (kokku 0,5-1 mln km²) (Kharin, et al. 2004; Czajkowski, 2009; Gaigalas ja Halas, 2009). Paleontoloogiliste andmete kohaselt kasvasid nn. merevaigumetsad jõgede valgadal (Kharin, et al. 2004; Czajkowski, 2009). Tänapäevasel Läänemere lõunaosa territooriumil laiutas jõgede suur ühine delta (Chłapwo-Sambia delta), mis suubus Atlandi ja Tethyse ookeaneid ühendavasse väinalaadsesse merelisse basseini (Katinas, 1971; Kharin et al. 2004). Just selles deltas ja vaiku eritanud puude kasvualal toimuski arvatavasti merevaigu algne settimine ja kuhjumine.

Asukoht kahe ookeani vahel andis tõuke tugeva atmosfäärse ringluse tekkeks. Soe humiidne kliima mussoonidega, talvel ühtlase baromeetrilise maksimumrõhu ja suvel miinimumrõhuga soodustas okaspuumetsade kasvu (Kharin et al. 2004). Eotseeni esimeses pooles oli valdav Termaalse Optimumi (PETM – Paleocene–Eocene Thermal Maximum) järgne kõrgele temperatuurile vastav kõrge meretase, ent esines ka olulisi meretaseme kõikumisi (Wolfe et al. 2009; Zeebe, 2013). Arvatavasti tekitasid veetaseme kõikumised, sagedased orkaanid ja tugevad tuuled puudes stressi, mis muutis nad seente ja putukate ees haavatavaks, andes tõuke vaigu intensiivsele eritumisele (Trapp ja Croteau 2001; Nissenbaum et al. 2005). Seda teooriat toetab tänapäeval olukord Coast Range Mountains'is British Columbias, kus puud eritavad palju vaiku vastuseks kuivusele ja seente kasvuks sobilikele soojadele talvedele (Czajkowski, 2009). Et puud kogesid Eotseenis sarnast stressi, tõendavad ka vaigus esinevad rohked ussikäigud ja seente jäänused.

Kui puud hävisid, kanti need jõgedesse ja edasi deltasse, kus toimus kiire mattumine. Osa puidust mädanes, osa muutus pruunsöeks, kuid vaik säilis, muundudes anaeroobse diageneesi käigus merevaiguks (Czajkowski, 2009). Selline, nn. esmane maardla ei ole tänapäeval enamasti säilinud (Ots, 2006; Gaigalas ja Halas, 2009). On küll viited merevaigu esinemisest Skandinaavia piirkonnas, näiteks Rootsi lõunaosas Jutlandi poolsaarel Mollerli formatsiooni tuhakihtides, kuid nende näol ei ole siiski tegu esmaste lasunditega (Katinas, 1971). Hiljem sattusid merevaiku sisaldavad kihid merepõhja (Eilart, 1966), kust maakoore liikumise (nt jääaegadel) ja Euroopa suurte jõesüsteemidega on merevaik kandunud laiali üle Põhja- ja Ida-Euroopa kuni Ukraina ja Venemaani (Katinas, 1971; Guiliano et al. 2007). Sellise ümberpaiknemise tagajärjel tekkisid nn. sekundaarsed maardlad.

Pleistotseenis eemaldas jää tegevus setendid deltast lõplikult ning transportis need veelgi lõuna (Kosmowska-Ceranowicz, 2004) ja lääne poole, moodustades juba kolmandad ja neljandad maardlad (Ots, 2006; Gaigalas ja Halas, 2009). Nii leiamegi tänapäeval suurtes kogustes merevaiku just kõige nooremate jääaegade setetest pea kõikjalt üle kogu Läänemere piirkonna. Lisaks on Holotseenis toimunud ka Pleistotseeni setete ümbersetitamine vooluvete ja meretegevuse abil (Kosmowska-Ceranowicz, 2004). Seega on merevaigumaardlate teke vägagi eriaegne ja merevaigu transport toimub veel tänapäevalgi.

Kuna vaigud on keemiliselt püsivad (Tappert et al. 2013) ja merevaigus sisalduvate terpenoidide keemilistes profiilides on säilinud taksonoomiline spetsiifika (Bohlmann et al. 1998), saab infrapunaspektrite võrdlusel merevaigu kokku viia seda produtseerinud puuliigiga. Wolfe et al. (2009) töös näidati, et samad puud (*Pinus*, *Pseudolarix* ja *Metasequoia*) tänapäeval ja Eotseenis tootsid vaiku, mille infrapunaspektrite paarid on praktiliselt eristamatud, hoolimata 40 miljoni või enamagi aasta suurusest ajavahest. Sarnase võrdluse infrapunaspektroskoopia najal töid omal ajal välja ka Langenheim ja Beck (1965). Suur sarnasus viitab vaigu koostise minimaalsele evolutsioonilisele muutumisele Eotseenist tänapäevani.

Võrreldes teiste fossiilsete vaikudega on Balti merevaigu botaanilisele päritolule pööratud rohkem tähelepanu. Seda võib-olla seetõttu, et tänini pole suudetud ühemõtteliselt tuvastada seda produtseerinud puuliiki (Wolfe et al. 2009). Erinevad teadlased on välja pakkunud mitmeid erinevaid kandidaate ning püüdnud tõestada nende seost Balti merevaigu tekkelooga.

19. sajandil oletati, et sellist vaiku produtseeris vaid üks liik – *Pinites succinifer* (Czajkowski, 2009). Ka 20. sajandil oli levinud arusaam, et suksiniit pärineb männiliste sugukonnast (*Pinaceae*), ent lai geoloogiline ajavahemik ja geograafiline ulatus lubasid arvata, et vaiku võisid produtseerida erinevad puud (Langenheim ja Beck, 1965; Langenheim, 1969; Utescher ja Mosbrugger, 2007). Teine levinud kandidaat oli araukaarialiste (*Araucariaceae*) sugukonnast, ent õietolmu ja makrofossiilide andmestiku alusel pole see Balti merevaigu flooras esindatud, mis tähendab, et araukaarialised oli Eotseeniks juba lõunasse migreerunud (Wolfe et al. 2009). Tugevaim argument araukaaria ja männilise päritolu vastu on siiski see, et kumbki neist ei tooda vaiku, mille FT-IR spekter sarnaneks Balti merevaigu omale (pt. 4.4.1) (Wolfe et al. 2009).

Ühe uuema variandina on välja pakutud Balti merevaigu pärinemine sirmokkaliste sugukonnast (*Sciadopityaceae*), mida esindab tänapäeval vaid *S. verticillata* (sirmokas e. Koyamaki e. *Japanese umbrella pine*) Jaapanis (Wolfe et al. 2009). Seda hüpoteesi toetavad ka Paleogeeni metsa biogeograafia ja kliima ajalugu (Wolfe et al. 2009). Sirmokkalised õitsevad, kui aasta keskmine temperatuur jääb vahemikku 7,4–16,6°C (Utescher ja Mosbrugger, 2007) – sellised kasvuks sobivad tingimused valitsesid Eotseenis üle kogu Põhja-Euroopa (McGarvey & Croteau, 1995).

Ka selle hüpoteesi puhul on mitmeid vasturääkivusi. Näiteks ei ole sirmokaste poolt teada vaiguproduktiooni, kuid on tuntud nende võime toota rikkalikult vees lahustumatut eritist, mis oksüdeerub kiiresti kokkupuutel õhuga (Langenheim, 2003) ja mille infrapunasperpektiiv sarnaneb Balti merevaigu omale. Veel on hüpoteesi kehtimiseks vaja, et merevaikhappe ja sellega seotud ühendite küllus oleks seotud settimisjärgsete protsessidega, mitte vaikainet tootnud puude metabolismiga (Wolfe et al. 2009).

1.3. Balti merevaigu tuntumad leiualad ja kaevandamine

Kõige tuntumad Balti merevaigu leiualad Läänemere piirkonnas asuvad Venemaal Kaliningradi oblastis Sambia poolsaare piirkonnas, Poola, Leedu ja Läti rannikualadel ning Põhja-Saksamaal Eberswaldis (Kosmowska-Ceranowicz, 2008). Lisaks Läänemere rannikualadele on Balti merevaiku leitud ka Ukrainast Dnieper-Don'i süviku ida- ja kaguosast ning Lääne-Valgevenest (Kharin et al. 2004; Bliujiene, 2011). Sealne materjal sarnaneb nii vanuselt kui ka omadustelt Sambia poolsaare omale, erinedes vaid kõrgema väävli- ja tuhakontsentratsioon poolest, mis on tingitud vaigu fragmentide mattumisest ja muundumisest merevaiguks teistsugustes tingimustes (Kharin et al. 2004). Suurimad Balti merevaigu kaevandajad on Venemaa (Kaliningradi oblastis), Poola ja Leedu (Bliujiene, 2011).

Kõige suuremad ja rikkalikumad merevaigulasundid paiknevad Kaliningradi oblastis Sambia poolsaare loodeosas (ligikaudu 700 km²), kus tööstuslikud varud on enamasti Ülem-Eotseeni või Oligotseeni vanusega (Czajkowski, 2009; Bliujiene, 2011). Näiteks Poolas kaevandatakse ka Holotseeni lasundeid (Kosmowska-Ceranowicz, 2004). Rahva suu on Kaliningradi oblasti lasudnitele andnud mitmeid nimetusi, nagu „Metsik maa“, „Sinine maa“, „Valge sein“, „Roheline sein“ jm, millest üks suurimaid ja omalaadsemaid on iseloomuliku glaukoniidisisaldusega Sinine maa (Kharin et al. 2004; Czajkowski, 2009; Wolfe et al. 2009), mis ulatub ka Poolasse (Kosmowska-Ceranowicz, 2004). Sinise maa glaukoniidis on näha oksüdeerumisläbimärgi, mis viitavad materjali päritolule vanadest erodeeritud setetest (Kharin et al. 2004). Sageli on produktiivsed kihid erosiooni ja ümbersetamise tõttu keerulise faatsiese ja litoloogiliste omadustega. Setete alumine kiht sisaldab tihti fosforiidikonkretsioone, ülemine sideriitset savi ja sideriitseid mugulaid, mille tuuma moodustavad tihtipeale just merevaiguterad (Kharin et al. 2004).

Merevaiku kaevandatakse hüdrauliliselt rootorpumba abil. Esmalt eemaldatakse merevaigulademe peale jääv materjal draglaini e. mehhaanilise heitkoppekskavaatori abil, misjärel uhutakse merevaiku sisaldavat setet surveveega (Czajkowski, 2009). Selle tulemusena kerkivad kergemad setted (liiv, detriit ja merevaik) pinnale ning detriit koos merevaiguga kogutakse võrkudesse. Kui võrkude sisu soolases vees loputada, eraldub merevaik ülejäänud materjalist. (Kosmowska-Ceranowicz, 2004; 2008)

Lihtsam, kuid aeganõudvam ja väiksema tootlikkusega on merevaigu otsimine rannast pärast torme. Kuni 19. sajandini oli see Läänemere kagurannikul põhiline viis merevaigu kogumiseks (Czajkowski, 2009). Tänapäeval korjatakse näiteks Poolas igal aastal randadest keskmiselt 4t merevaiku (Kosmowska-Ceranowicz, 2008). Lisaks veetranspordile tuleb merevaiku välja ka erosioonile avatud randades (Wolin, Darłówek, Jaroslawiec, Ustka, Wladyslawowo ja Sobieszowo) (Kosmowska-Ceranowicz, 2008).

Üksikuid loodusliku merevaigu leide on teada ka Eestist, enamasti Saaremaalt. Mirja Ots (2012) on nimetanud leide Häädemeestes, Hiiumaast läänes paikneval Eeriku laiul, Saaremaast lõunapool paiknevatel Allirahu ja Tombamaa saartel ning Saaremaal Vaigurannas, Kihelkonnas, Asukas, Nasvas ja Vintris.

2. Uuringuala kirjeldus

Käesolevas töös käsitletud uuringupiirkond paikneb Saaremaal Sõrve sääre idarannikul Vintri külas (Joonis 1) ligikaudu 500 m kaugusel tänapäevasest rannast. Loodusliku merevaigu leiukohast andis teada kohalik mees, Silver Odra, kes on oma aia ca. 20 aasta jooksul märkimisväärse hulga merevaiku kogunud (Joonis 2). Merevaik oli nähtavale ilmunud valdavalt maaparandustööde käigus, kui kaevematerjal ümbrusesse laiali puistati, mistõttu võis arvata, et merevaigusisaldusega kiht on mattunud.

Geoloogilisel kaardil paigutub Saaremaa Ida-Euroopa platvormi loodeossa Siluri avamusalale, otse klindi servale. Valdavalt katavad Siluriaegseid settekivimeid Kvaternaari setted, mis on sinna transporditud peamiselt mandriliustiku või merelainetuse poolt. Pärastjääaegne rannajoon ja ranna-äärsed pinnavormid on kujunenud suhtelise meretaseme variatsioonide, kohalike geoloogiliste iseärasuste, setete liikumise ja setteruumi, vee-energia, tuuletegevuse ja taimkatte koosmõjul (Hoffmann et al. 2005; Lampe, 2005; Kont et al. 2011). Isostaatiline maakerge on uuringupiirkonnas ca. 1–0,5 mm/a (Olsson, 2013).



Joonis 1. Uuringuala paiknemine Saaremaal Vintri külas.



Joonis 2: Silver Odra merevaiguleiud.

3. Materjal ja metoodika

3.1. Välitööd ja setete uurimine

Välitööd teostati Saaremaal Sõrve sääres Vintri külas (Joonis 1), kus uuriti setteid, millest kohalikud elanikud on leidnud merevaiku. Setete uurimiseks rajati kaeveid ning kasutati settepuure diameetriga 5 cm. Kogutud materjali alusel koostati kaks geoloogilist läbilõiget (pt. 4.2.). Laboratoorsete analüüside tarbeks võeti uuringupunktist TP5 (Joonis 3) kaasa meetripikkune puursüdamik ja osa välja kaevatud orgaanikakihist.

Sette orgaanilise ja mineraalse komponendi sisalduse hindamiseks kasutati järjestikuse kuumutuskao meetodit, mis baseerub proovide järjestikusel kuumutamisel muhvelahjus (Sutherland, 1998; Heiri et al. 2001). Setetes esinenud orgaanikakihi botaanilise koostise määras taimeseemnete alusel Sirje Hiie Tallinna Ülikooli Ajaloo Instituudist.

Sette vanuse määramiseks kasutati kahte radiosüsinikdateeringut. 5 mg kahara kirburohu (*Polygonum lapathifolium*) seemneid, mis pärinevad Vintri setete orgaanikarikkast kihist (uuringupunktist TP4), saadeti vanuse määramiseks Beta Analytic radiosüsinikdateerimise laborisse Ameerika Ühendriikides. Dateerimisel kasutati AMS meetodit (AMS – Accelerator Mass Spectrometry e. kiirend-mass-spektromeetria). Teise dateeringu samast kihist on lasknud eelnevalt teha Mirja Ots (Ots, 2012), orgaanikarikkast kihist leitud puutüki põhjal. Mõlemad dateeringud kalibreeriti programmiga OxCal v4.2.3., kasutades IntCal 13 kalibreerimiskõverat (Joonis 6). Töös esitatud daatumid on väljendatud täpsusega 1- σ (tõenäosusega 68,2%) kalendriaastates BP (enne aastat 1950), kui ei ole öeldud teisiti.

Terasuurust ja sorteeritust, mis sõltuvad otseselt sette transpordimustrist ja settimiskeskkonnast ning on seetõttu sette kirjeldamisel ühed peamised füüsikalised omadused (Folk and Ward, 1957; Blott ja Pye, 2001; Rabiou et al. 2011; Roman-Sierra et al. 2013), hinnati lõimiseanalüüsi abil. Välitöödelt kaasa toodud puursüdamikus eraldati neli erinevat liivakihti ning tehti igauhest sõelanalüüs. Kasutati kuute erineva avade läbimõõduga sõela: 0,063 mm, 0,125 mm, 0,25 mm, 0,5 mm, 1 mm ja 2 mm. Lõimiseanalüüsi tulemuste analüüsimiseks ja graafiliseks esitamiseks kasutati MS Exceli programmi Gradistat. Arvesse võeti Momentide meetodi geomeetrilist väljundit.

3.2. Paleogeograafiliste rekonstruktsioonide koostamine

Saaremaa paleorannavööndi rekonstruktsioonide koostamiseks kasutati aerolaserskanneerimise (LIDAR) kõrgusandmeid ja GIS-i põhist modelleerimist (Rosentau et al. 2011). Modelleerimine põhineb ebaühtlase maakerke tõttu deformeeritud paleoveepindade lahutamisel tänapäevasest kõrgusmudelist. Veepindade kõrguste leidmisel kasutati Vintri leiukoha mereliste setete kõrgust ja vanust ning maatõusu gradientide arvutamiseks Litoriinamere paleoveepinda (Saarse et al. 2003) ja merevaatlusjaamade mõõtmistulemusi viimase 100 aasta kohta (Ekman, 1996).

Modelleerimiseks rakendati programmi MapInfo Professional 10.5, Vertical Mapper 3.7. Maa-ameti 2012. aasta LIDAR-kõrgusandmete (tänapäevase Saaremaa maapinna mudel) põhjal koostati kaks paleomudelit piksli suurusega 5 m – Sõrve sääri Litoriina staadiumi ajal ja dateeringu alusel Vintri merevaigusisaldusega setete kujunemise ajal.

3.3. Geokeemilised meetodid

Levinuim analüütiline meetod merevaigu uurimiseks on Fourieri transformne infrapunaspetskoopia (FT-IR). See põhineb infrapunakiirguse neeldumisel materias ja asjaolul, et igale molekulile vastab iseloomulik spekter. Kiirgus kutsub neeldumisel esile muutusi molekulide vibratsioonilises liikumises ja spektril vastab igale sakile mingi võnkumise ergastumine (Derrick et al. 1999). IR-spektskoopia plussideks on: proovi agregaatolek pole oluline, spekter on informatiivne ning meetod on kiire ja nõuab minimaalset proovi ettevalmistust (Guiliano et al. 2007; Vahur, 2010). Spektreid on võimalik registreerida väikestest proovikogustest ja otse objekti pinnalt (Vahur, 2010).

Eriti kasulikuks peetakse kvantitatiivse analüüsi puhul (Pastorelli et al. 2011) nõrgendatud täieliku sisepeegelduse meetodit (*attenuated total reflectance* e. ATR), mida ka käesoleva uurimistöö tegemisel kasutati. ATR-FT-IR puhul siseneb infrapunane kiirgus proovist suurema murdumisnäitajaga ATR kristalli sellise nurga all, et toimub täielik sisepeegeldus (Derrick et al. 1999). Proov tuleb suruda võimalikult tugevalt vastu ATR kristalli, et kontaktpind nende vahel oleks maksimaalne (Guiliano et al. 2007; Vahur, 2010). Peegeldunud infrapunane kiirgus siseneb vähesel määral ka proovi, kus ta osaliselt neeldub, mis läbi moodustub spekter. Analüüsitakse vaid proovi pindmist kihti, kuna infrapunane kiir siseneb sellesse ainult mõne mikromeetri ulatuses (Derrick et al. 1999).

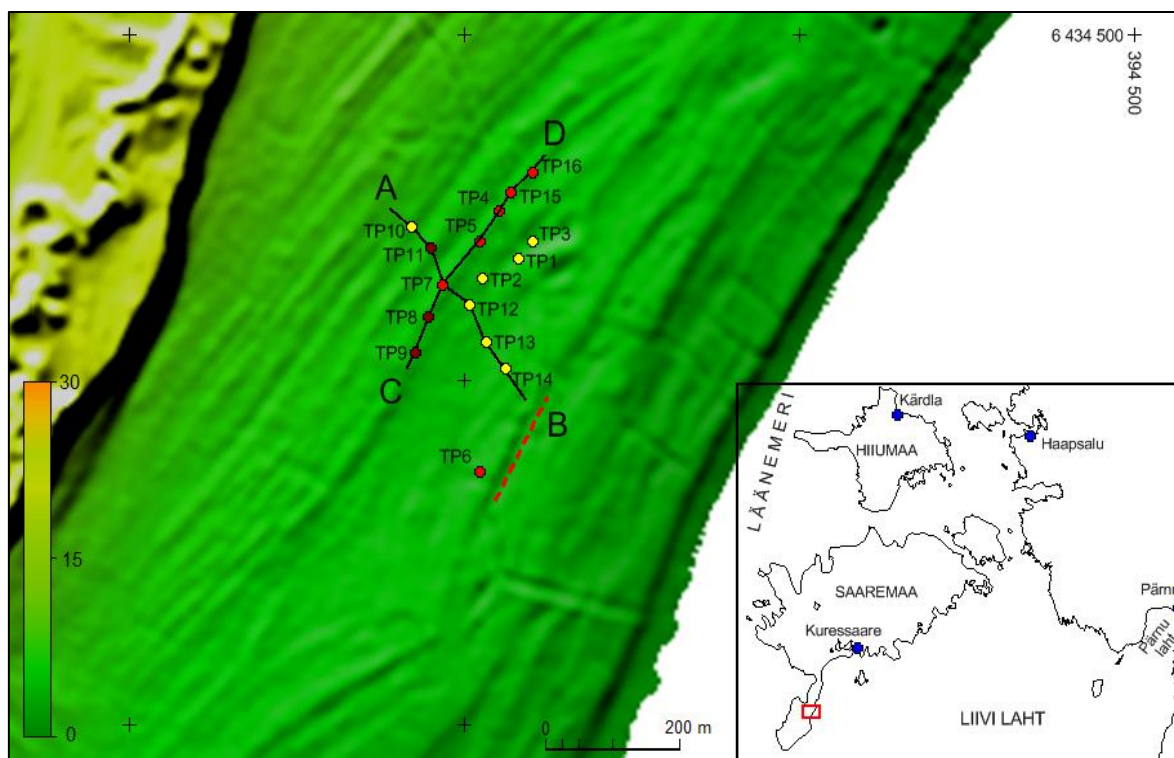
Analüüsid teostati Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektromeetriga, millel on Smart Orbit ATR-mikroanalüsaator. Spektromeetri juhtimine ja spektrite töötlemine toimus programmis Thermo Electron's OMNIC. Spektromeetri optiliseks materjaliks oli CsI ja ATR kristalliks teemant. IR-spekter registreeriti lainearv vahemikus $4000\text{--}225\text{ cm}^{-1}$.

Teine levinud meetod merevaigu uurimiseks on stabiilsete süsiniku- ja vesinikuisotoopide suhete analüüsimine. Analüüsid tehti paralleelselt kahes laboris: Holar Sepp Tartu Ülikooli mass-spektromeetrialaboris ja Karlis Muehlenbachs Kanadas Alberta Ülikooli stabiilsete isotoopide laboris. Tartu Ülikooli laboris töötati aparaadiga Delta V Plus + Conflo IV + Flash HT Plus with No Blank Device ning kasutati rahvusvahelisi standardeid: IAEA-N-2, IAEA-CH-3 ja IAEA-CH-6. Proovide ettevalmistusel kasutati tinakapsleid. Süsinikuisotoopide tulemused on väljendatud vastavalt VPDB standardile (Vienna Pee Dee Belemnite e. Pedee kihistu belemnitiide *Belemnitella americana* fossiilmaterjal) ja vesinikuisotoopide suhted on vastavuses VSMOW standardiga (Vienna Standard Mean Ocean Water).

4. Tulemused

4.1. Geomorfoloogia

Sõrve sääre idaranniku pinnamoodi ilmestavad tänapäevase rannajoonega paralleelselt paiknevad mitmed rannavallid ja -astang, mis on kujunenud lainetuse ja tuule kuhjaval tegevusel regressiivsel rannikul (Joonis 3).



Joonis 3. Uuringupiirkonna geomorfoloogiline ehitus. Punased punktid märgivad kaeveid, millest leiti vähemalt 5 cm paksune orgaanikakiht, pruunid neid, milles orgaanikakiht oli õhem ning kollased neid, kus seda ei olnud. Punase punktiirjoonega on tähistatud kraav, mille kaevamise käigus oli Silver Odra sõnul nähtavale ilmunud orgaanikakiht, millest pärineb suurim osa tema leidudest.

Uuringuala kõige markantsemaks pinnavormiks on ca. 8 m kõrgune Litoriinamere transgressiooni aegne (Saarse et al. 2009) kulutusastang, mille jalam paikneb 8-13 m ü.m.p. (Joonis 3). Tänapäevasest rannajoonest jääb astang ligikaudu ühe kilomeetri kaugusele. Uuringuala keskosa, kust on kohalike elanike ja arheoloogide poolt leitud merevaiku, asub ligikaudu 500 m kaugusel tänapäevasest rannast ja selle kõrgus merepinnast on 5,1 – 6,63 m. Astangu ja tänapäevase rannavööndi vahel võib eristada keskmiselt 14 madalat rannavalli, mille suhtelised kõrgused jäävad vahemikku 10 – 100 cm, ent valdavalt ei ületa 50 cm. Mõnel pool on vallidevahelistes negatiivsetes pinnavormides kujunenud märgalad (Joonis 4).

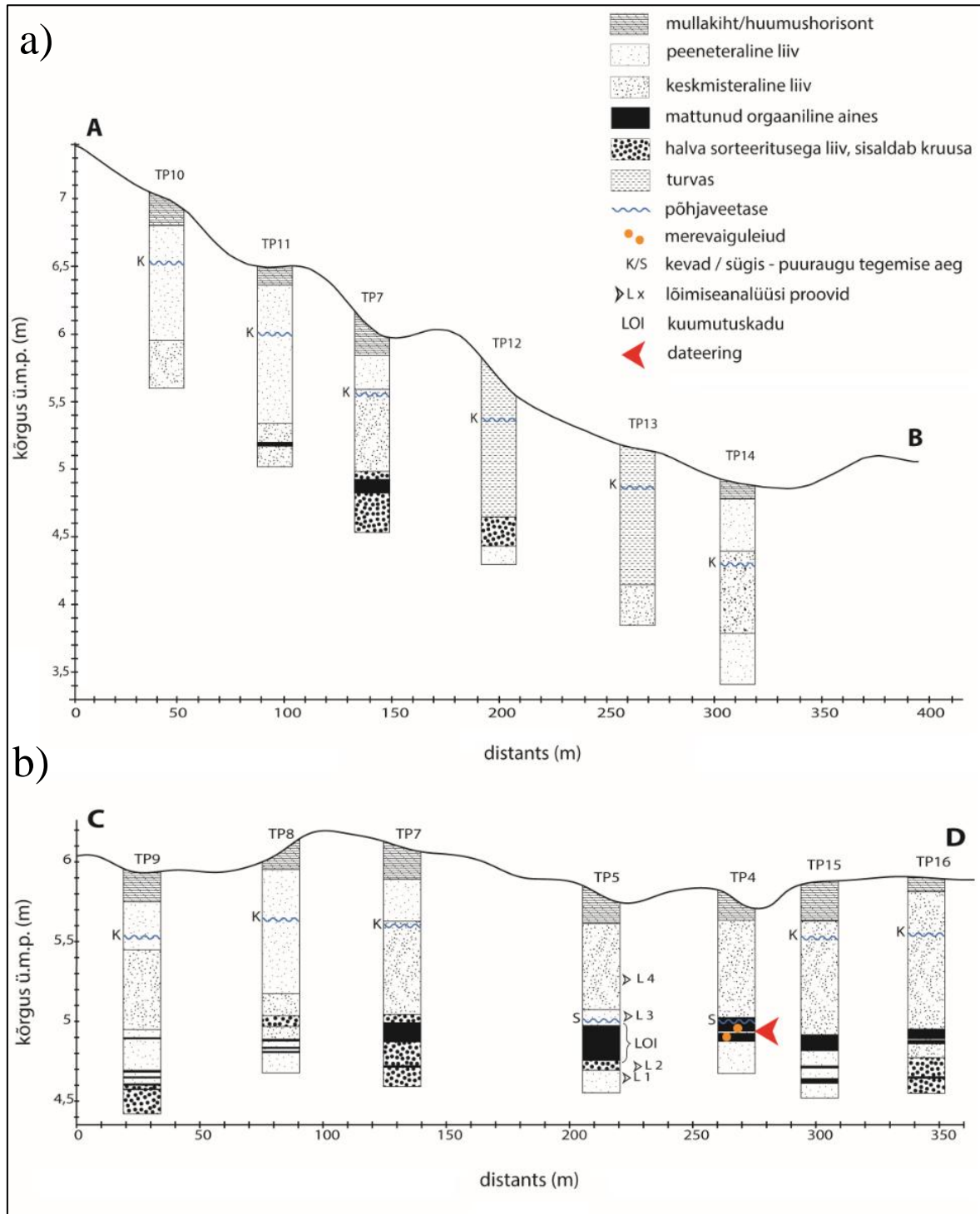


Joonis 4. Rannavallid on madalad ja looduses raskesti märgatavad. Negatiivsetesse pinnavormidesse on tihtipeale kujunenud märgalad.

Huvitavaks geomorfoloogiliseks nähtuseks on ka mõnel pool moodustuvad kolmnurgalaadsed pinnavormid (Joonis 3), mis viitavad sellele, et lained on rannale liikunud mitmest suunast – valdavalt kirdest ja lõunast.

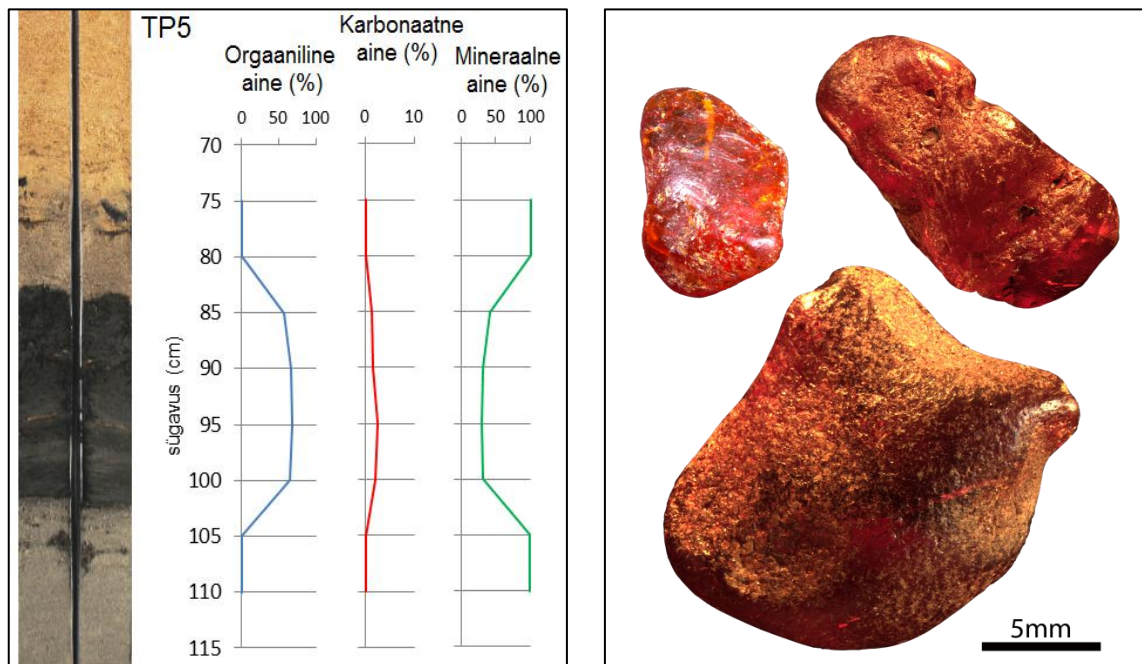
4.2. Litostratigraafia ja kronoloogia

Uuringuala keskosa setteid, kust on kohalike elanike ja arheoloogide poolt leitud merevaiku, on kirjeldatud kahel ristuvale geoloogilisel läbilõikel (Joonis 3; 5). Kuumutuskao ja lõimiseanalüüsi tegemiseks kasutati materjali punktist TP5 (Joonis 5a).



Joonis 5. a) Tänapäevase rannajoonega risti paiknev läbilõige AB ning b) tänapäevase rannajoonega paralleelselt kulgev geoloogiline läbilõige CD.

Keskmiselt 90 – 105 cm sügavusel liivakihtide vahel paikneb kuni 20 cm tüsedune mattunud orgaanikakiht (mõnel pool õhukeste liiva vahekihtidega), mille seest avastati uurimistöökäigus ka kaks punaka värvusega merevaigutera (Joonis 5 ja 6b), kaaluga 1,073 ja 0,284 g. Kihi orgaanilise aine sisaldus on ligi 60% ning suhteliselt suur on mineraalne osakaal, mis koos liiva vahekihtidega viitab orgaanikakihi ümbersettimele (Joonis 6a). Orgaanikakiht kulgeb paralleelselt rannaga, kuid ristiprofiilil kiildub välja (Joonis 5).



Joonis 6. a) Mattunud orgaanikakihi kuumutuskao tulemused kaevest TP5. Kaevet kirjeldus on esitatud joonisel 5b; b) Vintri merevaiguleid. Ülemine vasakpoolne on Mirja Otsa leid.

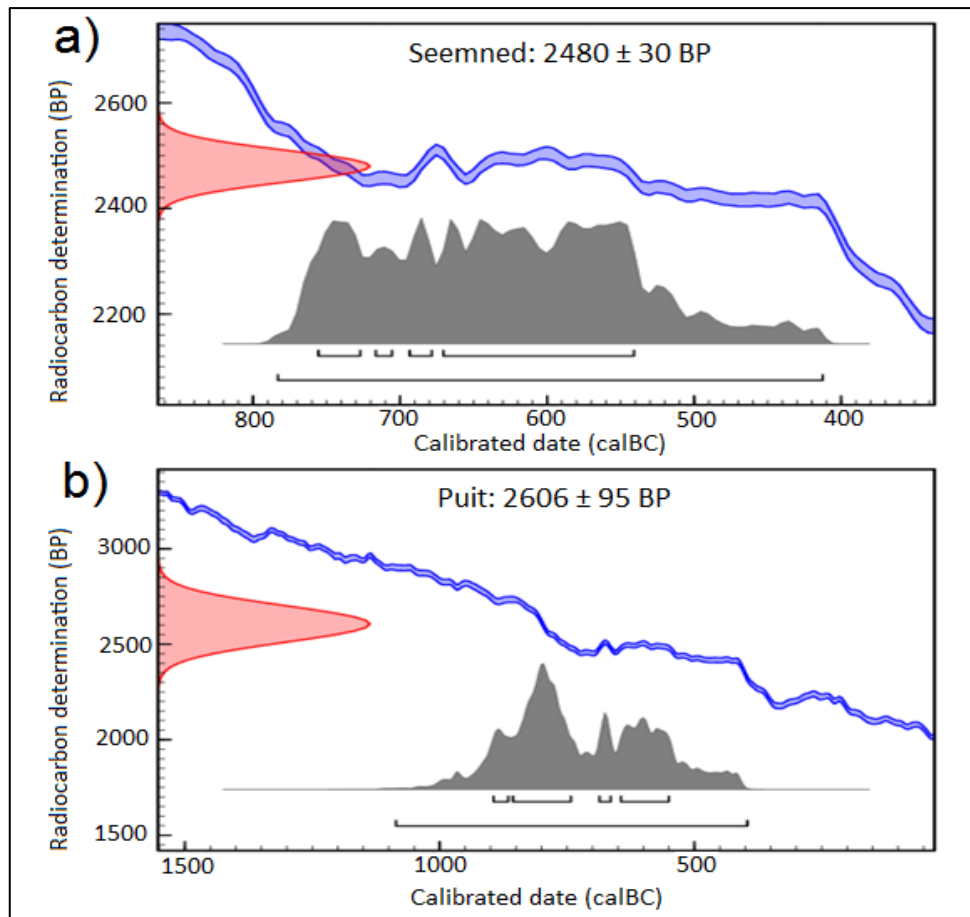
Orgaanikakihi botaanilise koostise moodustavad niiskele kasvukeskkonnale ja rannikuvööndile omased taimeliigid. Kõige arvukamalt on esindatud kahar kirburohi (*Polygonum lapathifolium*), odalehine malts (*Atriplex hastata*) ja kolmisruse (*Bidens tripartita*). Kaks esimest on tüüpilised nii lainetuse poolt rannale paisatud adruvallidel kui ka teeservades ja kraavikallastel (DiTomaso et al. 2013). Lisaks neile esines pudeltarna (*Carex rostrata*), mürktulikat (*Ranunculus sceleratus*), kibetulikat (*Ranunculus acris*), harilikku haneheina (*Zannichellia palustris*), pilliroogu (*Phragmites australis*), kaske (*Betula sp.*) ja soosõnajalga (*Thelypteris palustris*). Pudeltarn ja mitmed kaseliigid eelistavad küll niiskeid tingimusi, ent ei ole iseloomulikud mererandadele, samas mürktulikas, harilik hanehein ja pilliroog on rannikualadel tavalised (DiTomaso et al. 2013). Orgaanikakihi põhimass on mudajas ja koosneb tõenäoliselt vetikmaterjalist, mis on aga lagunenu ja täpsemaks määramiseks ebasobilik.

Põhjaveetase järgib pinnamoodi ning kulgeb keskmiselt 44 cm sügavusel maapinnast, kusjuures kevadel mõõdetud veetase on peaaegu 40 cm kõrgem kui sügisel (Joonis 5). Arvatavasti on orgaanikakihi paiknemine allpool põhjaveetaset kihi säilimist soodustavaks teguriks. Kindlasti on see väga oluline merevaigu säilimise jaoks, sest aeroobsetes tingimustes hakkab see oksüdeeruma ning mureneb (Poinar Jr., 1992; Kosmowska-Ceranowicz, 2004).

Mattunud orgaanikakihi vanust hinnati kahe radiosüsinikdateeringu alusel – kihist leitud kahara kirburohu (*Polygonum lapathifolium*) seemnetest (Joonis 7a) ja puidust (Ots, 2012) (Joonis 7b). Mirja Ots dateeris puutüki, mis eeldatavasti sattus kihti samaaegselt ülejäänud orgaanilise materjali ja merevaiguga. Puidu vanuseks saadi 2606 ± 95 ^{14}C aastat BP, mis tähendab, et tõenäosusega 68,2% on kihi vanuseks 2840–2500 aastat BP ja tõenäosusega 99,7% 3040–2350 aastat BP (Ots, 2012).

Kahara kirburohu seemned korjati orgaanikakihist, punktist TP4 (Joonis 5b) ja valiti dateerimiseks eeldusel, et taimed kasvasid rannale paisatud vetikvallidel enne liiva alla mattumist ning võiksid seetõttu küllaltki täpselt orgaanikakihi vanust peegeldada. Seemnete vanuseks määrati 2480 ± 30 ^{14}C aastat BP, mis tähendab, et tõenäosusega 68,2% on orgaanikakihi vanuseks 2700–2490 aastat BP ja tõenäosusega 99,7% 2730–2360 aastat BP.

Dateeringud on omavahel võrdlemisi sarnased, arvestades näiteks seda, et pole teada, kui kaua võis dateeritud puit enne rannale sattumist meres triivida. Mõlemad vanused viitavad merevaiku sisaldava orgaanikakihi kujunemisele hilise pronksiaja (1100–500 BC) ja varase rauaaja jooksul (500 BC–50 AD) (Lang, 2007).



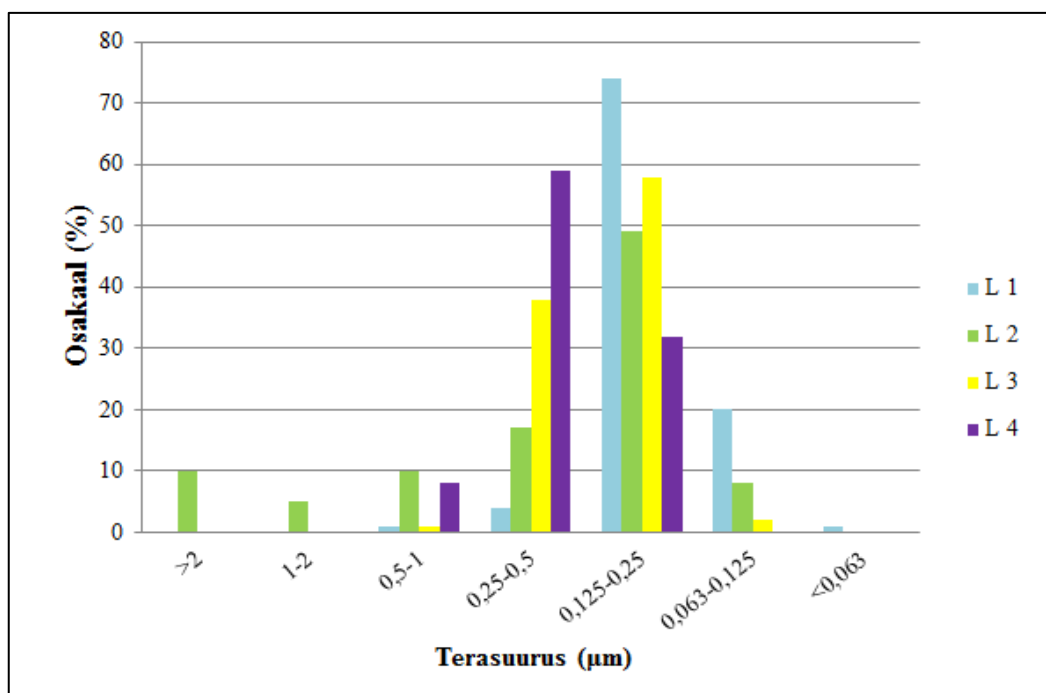
Joonis 7: Vintri orgaanikakihi dateerimiskõverad (Reimer *et al.* 2013 andmestiku alusel; OxCal v4.2.3. Bronk Ramsey, 2013; r:5): a) kahara kirburohu (*Polygonum lapathifolium*) dateering b) Puidu dateering (Ots, 2012).

Lõimiseanalüüsi proovikohad on näidatud joonisel 5b. ja tulemused esitatud järgnevas tabelis. Mattunud orgaanikakihi lamamiks on hall keskmiseteraline keskmiselt ümardatud liiv (Tabel 1), mis on halvasti sorteeritud, sisaldades nii peen- ja keskmiseteralist liiva kui ka kruusateri (Joonis 8). Taolist halva sorteeritusega ja peenkruusasisaldusega kihti võib täheldada ka mitmes teises puuraugus, enamasti seoses orgaanikakihiga (Joonis 5). Sorteeritus viitab transportimisaegsele vee-energiale ja voolukiirusele – laineenergia suurenedes sorteeritus väheneb (Dora *et al.* 2011). Nähtavasti on antud kiht kujunenud aktiivse lainetuse vööndis. Selle all paikneb hall liivakiht, mida iseloomustab keskmisest parem sorteeritus ja peeneteralisus. Mattunud orgaanikakihi peale jääb samuti kaks liivakihti. Vahetult orgaanikakihil lasub peeneteraline keskmiselt paremini sorteeritud beežikashall liiv, mida katab omakorda keskmiseteraline, keskmisest parema sorteeritusega beež liiv (Tabel 1).

Vintri orgaanikakihti piiritlevate liivade keskmised terasuured jäävad rannikuliivadele tüüpilisse vahemikku, mida on põhjavoolludel kõige kergem transportida – väiksema sette puhul võib nidusus transpordivõimet vähendada, suuremat materjali on aga keerulisem transportida selle suuruse ja raskuse tõttu (Wilson et al. 2008). Kõige pealmise liivakihi puhul võib tegu olla eolse materjaliga, arvestades selle head sorteeritust, terasuurst ja ka rannaäärse keskkonna iseärasusi.

Tabel 1. Programmis Gradistat Momentide meetodil saadud parameetrid ja nimetused.

	keskmine terasuurus (μm)	sorteeritus
proov L1 (vanim)	158 – <i>fine sand</i>	1,581 – <i>moderately well sorted</i>
proov L2	146,2 – <i>medium sand</i>	5,903 – <i>poorly sorted</i>
proov L3	232,3 – <i>fine sand</i>	1,516 – <i>moderately well sorted</i>
proov L4 (noorim)	295,7 – <i>medium sand</i>	1,601 – <i>moderately well sorted</i>

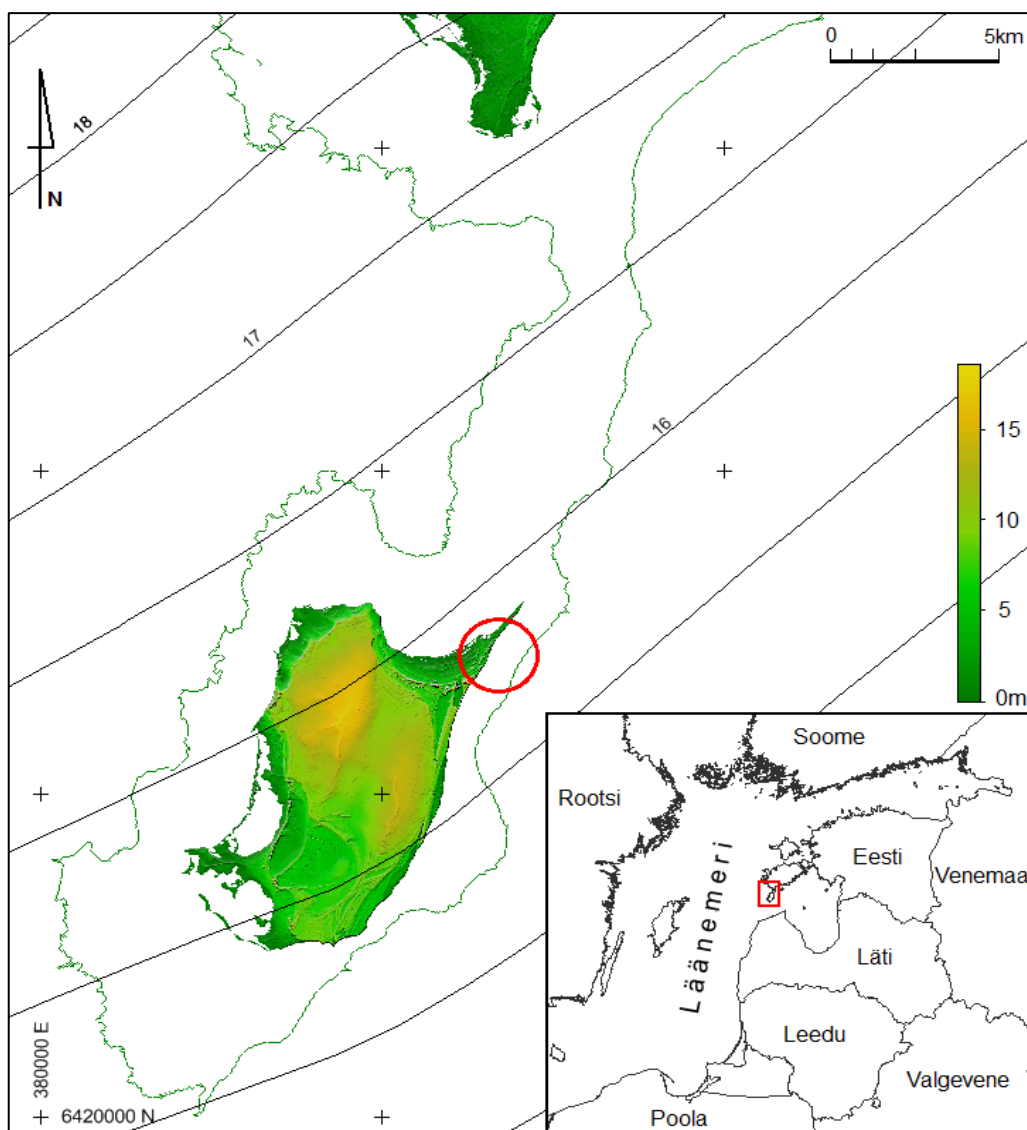


Joonis 8. Terasuuruste diagrammid. Erinevad värvid markeerivad erinevaid proove. Proovivõtukohtad on näidatud joonisel 5b.

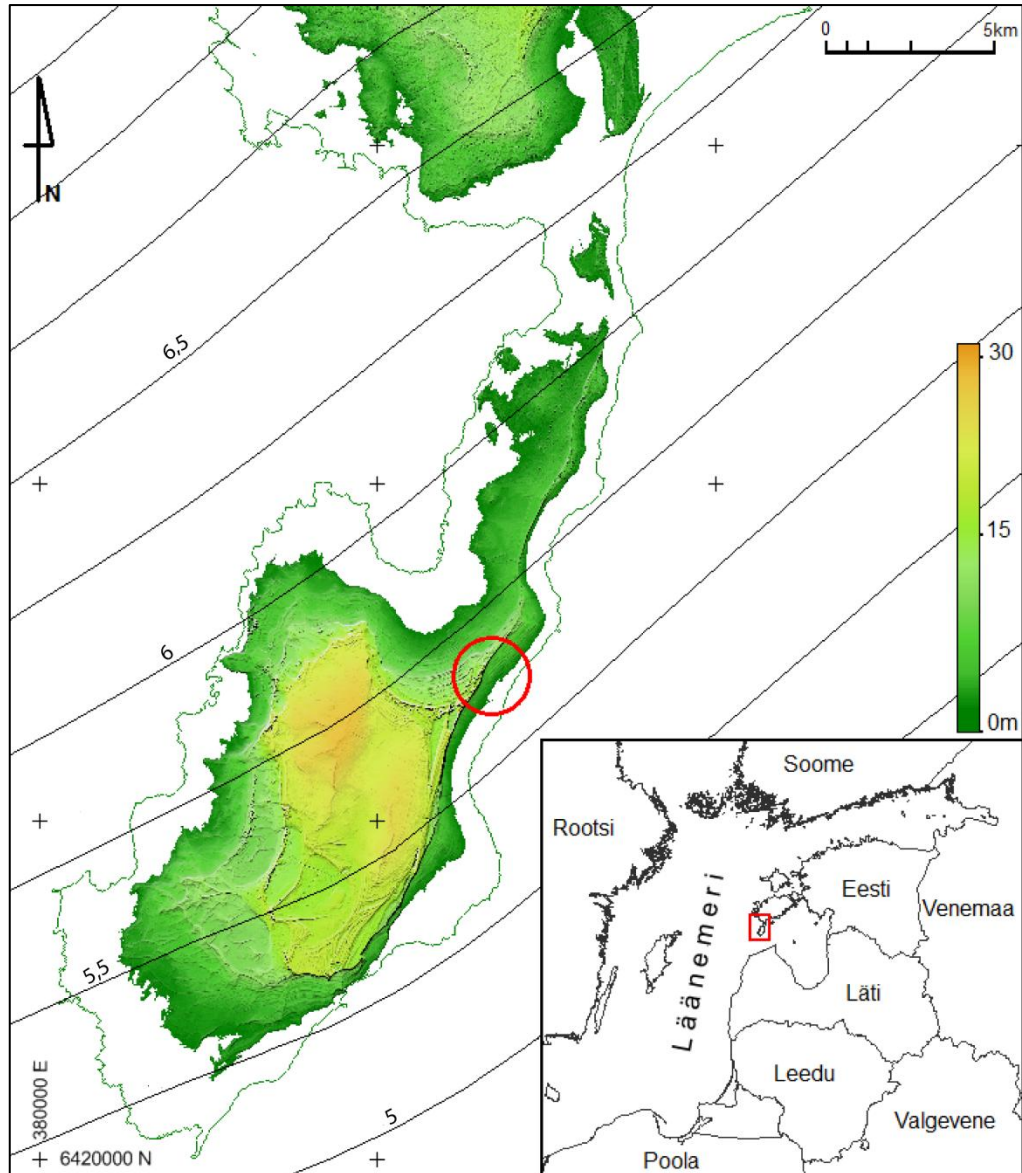
4.3. Paleorannavööndi rekonstruktsioonid

Läänemere ranna asendi muutused on tihedalt seotud pärastjääaegse isostaatilise maakerke ja eustaatilise meretaseme tõusuga (Saarse et al. 2009). Viimane ulatuslik transgressiivne faas oli Litoriina transgressioon, mis lõppes ca. 7300 aastat tagasi (Rosentau et al. 2013) ja mille põhjuseks peetakse üldise ookeanitaseme tõusu aeglustumist ca. 7600 aastat tagasi (Lambeck ja Chappell 2001). Pärast Litoriina staadiumit on veetase ühtlaselt langenud.

Visualiseerimaks Sõrve sääre paleogeograafiat meretaseme muutuste taustal koostati kaks paleogeograafilist mudelit: esimene Litoriinamere kõrgeima rannavööndi kujunemise ajast ligi 7300 aastat tagasi (Joonis 9) ja teine ligikaudu 2600 aastat tagasi eksisteerinud Sõrve säärest lähtudes merevaiku sisaldava orgaanikakihi radiosüsinikdateeringust ja sellel lasuvate meresetete kõrgusest (ca. 6 m ü.m.p.) (Joonis 10).



Joonis 9. Sõrve saar Litoriinamere kõrgeima rannavööndi kujunemise ajal, ca. 7300 aastat tagasi.



Joonis 10. Sõrve sääre paleogeograafia ligikaudu 2600 aastat tagasi.

Mõlemal mudelil on selgelt näha, et Sõrve saar ei olnud veel välja arenenud ning Saaremaa edelanurgas paiknes selle asemel Sõrve saar. Litoriinamere kõrgeima rannavööndi kujunemise ajal lahutas Sõrve saart Saaremaast ligikaudu 15 kilomeetrit lai ning kuni 20 meetrit sügav Salme väin. Ligikaudu 2600 aastat tagasi oli Salme väinas tänapäevase Läätsa kohale kerkinud saar, jagades selle kaheks väiksemaks, Salme ja Palaja väinaks, mida tänapäeval markeerivad samanimelised jõed. Väinade sügavus ei ületanud viit meetritki. Uuringuala paigutus 2600 aastat tagasi rannikule.

4.4. Merevaiguleidude geokeemilised omadused

4.4.1. Süsiniku ja vesiniku stabiilsete isotoopide suhted

Analüüsides merevaigu isotoopkoostist, saame informatsiooni selle kujunemisaegsete keskkonnatingimuste ja päritolu kohta (Nissenbaum ja Yakir, 1995). Süsiniku stabiilsete isotoopide suhe ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) merevaigus kujuneb vastavalt vaigu eritumisaegse atmosfääri isotoopkoostisele (Nissenbaum et al. 2005; McKellar et al. 2008; Tappert et al. 2013), kusjuures fraksioneerumine vaigu biosünteesi jooksul (pärast algset CO_2 fikseerumist) on minimaalne, tüüpiliselt $< 1\text{‰}$ (Diefendorf et al. 2012). Pole aga täpselt teada, kas stabiilsete vesinikuisotoopide suhe (D/H e. deuteerium/vesinik) sõltub samuti vaigu tekkeaegsetest keskkonnatingimustest (Nissenbaum ja Yakir, 1995) või kujuneb mattumise ja diageneesi käigus (Gaigalas ja Halas, 2009).

Süsiniku ja vesiniku stabiilsete isotoopide suhted määrati neljast Saaremaalt pärit (Vintrist ja Allirahult) merevaiguleiust. Võrdlusmaterjali saamiseks tehti süsiniku stabiilsete isotoopide analüüs ka kolmele Balti merevaigu terale Leedust Juodkrantést (korjanud Mirja Ots) (Tabel 2). Saaremaalt kogutud proovide $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ väärtused jäävad vahemikku -24,15 kuni -22,64 ‰, leedu materjali puhul -25,33 kuni -23,76 ‰. Sellised tulemused on Balti merevaigule omased (Tappert et al. 2013) ning viitavad vaigu eritumisele subtroopilises või troopilises kliimas (Gaigalas ja Halas, 2009).

Tabel 2. Süsiniku ja vesiniku stabiilsete isotoopide suhted. $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (VPDB) (1) analüüsid on teostatud Tartu ülikooli laboris ja $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (VPDB) (2) ning D/H analüüsid Kanadas Alberta ülikoolis. Viimased kolm proovi on võrdlusmaterjaliks tehtud Leedust Juodkranté rannast pärit Balti merevaigust, et anda võrdlusmaterjali.

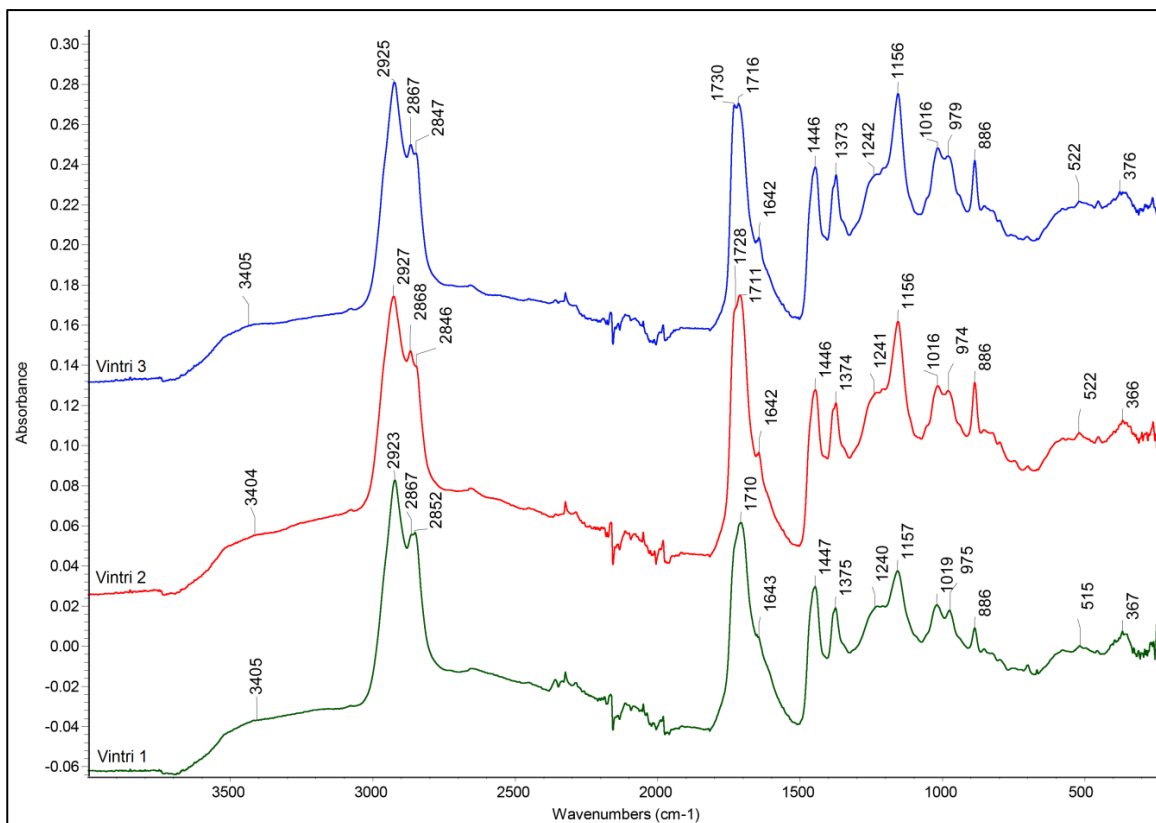
Proovi ID	Kirjeldus	$\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ vs. VPDB (‰) (1)	$\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ vs. VPDB (‰) (2)	D/H (‰) VSMOW
Vintri 1.1	Punakas	-23,49	-23	-239
Vintri 1.2	Punakas	-23,35		
Vintri 2	Punakas	-22,73	-24,15	-257
Vintri 3	Punakas	-22,73	-23,66	-255
Allirahu 1.1	Meekarva	-22,73	-23,06	-247
Allirahu 1.2	Meekarva	-22,66		
Juodkranté p	Meekarva, piimjas	-23,89	-	-
Juodkranté t	Punakas	-23,76	-	-
Juodkranté h	Hele, meekarva	-25,33	-	-

Vesiniku stabiilsete isotoopide suhete väärtused jäävad samuti Balti merevaigule omaselt (Tappert et al. 2013) vahemikku -239 kuni -257 ‰, keskmiselt -205 ‰ (Tabel 2). Gaigalase ja Halase (2009) artiklist võib lugeda, et taolised väärtused peegeldavad settimist jahedas kontinentaalses kliimas ning isotoopset fraktsioneerumist puu jaoks saadaval oleva vee ja kudedes produtseeritud orgaaniliste ühendite vahel. On teada, et pärast Eotseeni hakkas kliima tõepoolest jähnenema (Seppä et al. 2009). Alberta Ülikooli geokeemik Karlis Muehlenbachsi sõnul viitab aga D/H suhe merevaigu päritolule Eestist lõuna poolt – kui see oleks kujunenud Eestiga samadel laiuskraadidel, oleks vesinikuisotoopide suhted olnud veelgi negatiivsemad.

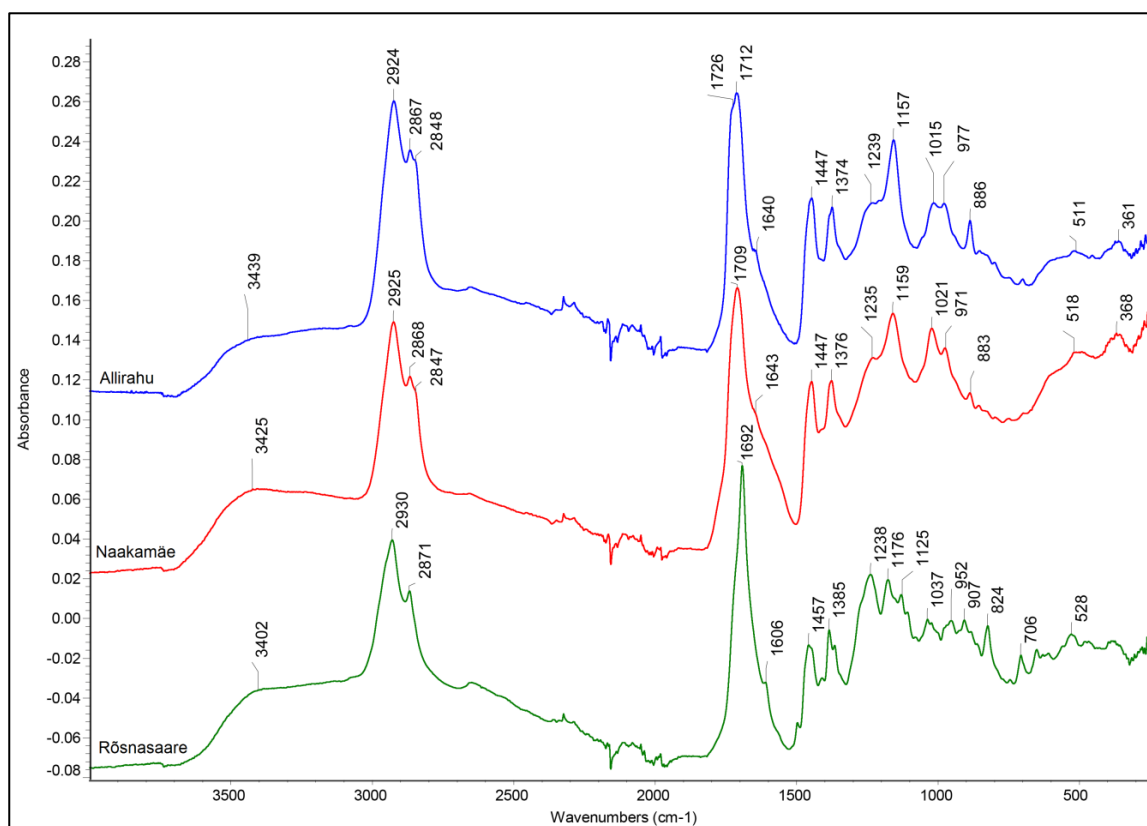
4.4.2. Infrapunaspektroskoopia

Infrapunaspektroskoopia abil on võimalik hinnata merevaigu päritolu, suhtelist vanust ja küpsust (Poinar Jr. ja Mastalerz, 2000; Guiliano et al. 2007). Analüüsi Saaremaa merevaiguleide (Vintrist ja Allirahult) ning võrdlusmaterjalina ka oletatavaid arheoloogilisi merevaiguleide Saaremaalt Naakamäe kiviaegsest asulakohast ja Setumaalt Rõsna-Saare kääbaskalmistu matuseurnist.

Vintri merevaiguterade infrapunaspektrid on esitatud joonisel 9 ning võrdlusproovide spektrid joonisel 10. Esimene neeldumine toimub ca. 3400 cm^{-1} juures (Joonis 11–12) tänu alkoholide ja karboksüülhapete O–H sidemete valentsvõnkumisele (Guiliano et al. 2007). Järgmine, oluliselt intensiivsem võnkumine lainearv vahemikus $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ moodustub põhineeldumisest ca. 2925 cm^{-1} juures ja kahest väiksema osatähtsusega neeldumisest ca. 2867 ja 2848 cm^{-1} juures. Sellise võnke tekitab alküülrühma C–H sidemete valentsvõnkumine, kusjuures alküülrühmale kuuluvad veel kaks neeldumismaksimumi: esimene vahemikus $1450\text{--}1443\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 ja CH_3 deformatsioonvõnked) ja teine vahemikus $1384\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ (CH_3 deformatsioonvõnked) (Guiliano et al. 2007). Karbonüülühendid moodustavad infrapunaspektril lisaks mitmetele raskesti väljaloetavatele jõnksudele ka kõige teravamalt väljenduva neeldumise spektril – lainearv vahemikus $1731\text{--}1708\text{ cm}^{-1}$. Viimane on omane estritele ja ketoonidele (Guiliano et al. 2007). Absorptsioonid 1642 ja 886 cm^{-1} juures viitavad eksotsüklilistele metüleenrühmadele ning kaks lähestikust neeldumist ca. 1017 ja 975 cm^{-1} juures tekivad tänu erinevate C–O sidemete võnkumisele (Martínez-Richa et al. 2000).



Joonis 11. Vintri leiukohast pärit merevaiguterade infrapunaspektrid.



Joonis 12. Allirahult, Naakamäelt ja Rõsna-Saarest leitud materjali spektrid

Balti merevaigu infrapunasppektri olulisimaks iseloomujooneks peetakse horisontaalset, nn Balti õlga (Langenheim, 1969; Wolfe et al. 2009), mis on antud proovide spektritel vahemikus $1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ ja kaasneb neeldumismaksimumiga 1156 cm^{-1} juures (Joonis 11–12). Kui viimane on olemas kõigi merevaikude spektritel ja märgib estrite grupi C-O üksiksideme valentsvõnkumist (Guiliano et al. 2007), siis Balti õlg on omane vaid Balti merevaigule. Vintri ja Allirahu proovide spektritel on Balti õlg väga ilmekas (Joonis 11–12), mis tähendab, et Saaremaa loodusliku merevaigu puhul on tegemist Balti merevaiguga. Ka kõik teised spektril avaldunud neeldumised on ootuspärased. Naakamäe proovi spektril ei ole õlg nii silmatorkav, kuid see võib olla pikaajalise õhu ja niiskuse käes viibimise tulemus (Pastorelli et al. 2013). Rõsna-Saare proovi spektril Balti õlg puudub (Joonis 12), mis tähendab, et Balti merevaik see ei ole. Võimalik, et tegemist on männivaiguga (Wolfe et al. 2009).

Võrreldes erinevatel spektritel karbonüülühendite neeldumisi vahemikus $1731\text{--}1708\text{ cm}^{-1}$, on võimalik hinnata merevaiguterade suhtelist vanust. Noorte proovide spektritel paikneb neeldumismaksimum $1733 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ juures (estrite sagedus), kuid termalse vananemise jooksul jaguneb see kaheks tipuks (Joonis 11, Vintri3) ja liigub mõnel juhul $1715 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ juurde (karboksüülhapete sagedus) (Pastorelli et al. 2013). Seda seletatakse teatud estri hüdrolyüsumisega niisketes ja happelistes tingimustes (Pastorelli et al. 2012). Anoksilistes tingimustes taolist reaktsiooni ei toimu ning õhust madalama hapnikusisaldusega vedelikes on see limiteeritud (Pastorelli et al. 2013). Proovidest noorim on arvatavasti Rõsna-Saare materjal, merevaikudest tunduvad nooremad proovid Allirahu ja Vintri1 (Joonis 11–12). Vanimad ja selgelt lõhenenud tipuga on proovid Vintri2 ja Vintri3, mille vananemine on toimunud tõenäoliselt humiidsetes tingimustes. Viimast kinnitab ka asjaolu, et merevaik on leitud mattunud orgaanikakihist allpool põhjaveetasest.

Fossiilse vaigu küpsus sõltub geotermaalsest režiimist vaigu arengu jooksul ja ei pruugi vastata selle vanusele (Poinar Jr. ja Mastalerz, 2000). Seda saab hinnata eksotsüklilise metüleeni neeldumise intensiivsuse abil lainearvude ca. 1642 ja 886 cm^{-1} juures (Martínez-Richa et al. 2000). Küpsusastme suurenemisega antud intensiivsused vähenevad, tänu eksometüleeni struktuuri progressiivsele üleminekule termodünaamiliselt eelistatumateks isomeerideks (Anderson, 1995). Sellest lähtuvalt tunduvad küpseimad proovid Vintri1 ja Naakamäe (Joonis 11–12).

5. Arutelu ja järeldused

Käesoleva uurimistöö käigus saadud tulemused näitavad, et Saaremaalt Vintrist leitud merevaigu puhul on tegemist Balti merevaiguga. Kõige kaalukamalt viitab sellele asjaolu, et kõigil Saaremaa merevaiguproovide infrapunaspektritel on selgelt näha nn „Balti õlg“ (pt 4.4.2; Joonis 11–12), mis on omane vaid Balti merevaigule (Langenheim, 1969; Wolfe et al. 2009) ning on olemas kõigis seni analüüsitud Balti merevaigu proovides, olenemata geograafilisest leiukohast, värvist, suletistest ja lagunenenud osadest (Wolfe et al. 2009). Siiski pole „Balti õlga“ tuvastatud ühegi tänapäevase okaspuu vaigu puhul, mistõttu ei teata, mis puu omal ajal sellist vaiku tootis.

Süsiniku stabiilsete isotoopide suhe Vintri setetest leitud merevaigus (vt. pt. 4.4.1.) viitab Balti merevaigule tüüpiliselt vaigu eritumisele subtroopilises või troopilises kliimas (Gaigalas ja Halas, 2009). See on heas kooskõlas paleokliima andmestikuga, mille kohaselt valitsesid vaigu eritumise kõrgaegadel, Paleotseenis ja Eotseenis, Põhja-Euroopas niisked ja soojad tingimused (Weitschat ja Wichard, 2002; Kharin et al. 2004). Samas on teada, et soojal ajal alanud vaigu produktsioon jätkus ka sellele järgnenud jahenemise perioodil (Zachos et al. 2001), mis viitab vaiku produtseerivate puude heale kohanemisevõimele (Poinar Jr., 1992).

Vintri setetest leitud merevaik on pärit Eestist lõunapoolt, millele viitab ühe interpretatsiooni kohaselt ka stabiilsete vesinikuisotoopide andmestik (pt. 4.4.1.). Dateeringute põhjal sattus see Saaremaa rannasetetesse hilisel pronksi- või varasel rauaajal, ligikaudu 2700–2500 aastat tagasi. Näiteks Poolas on ühtede nooremate märkimisväärse merevaigusisaldusega kihtide vanused vastavalt 4600–4000 ja 2800–2200 aastat (Kosmowska-Ceranowicz, 2008). Reimann et al. (2011) andmetel oli 2800 aastat tagasi Põhja-Euroopas jahe ja tormiderohke LIA-tüüpi periood (LIA – Little Ice Age), mis ei avaldu aga Seppä et al. (2009) töös, kus õietolmuandmestiku alusel kirjeldatakse ajavahemikku 3000–1000 kui üht tavapärasest soojemat perioodi. Eeldusel, et kliima oli siiski jahedam ja torme rohkem, võib arvata, et valitsesid soodsad tingimused merevaiku sisaldava orgaanikakihi kujunemiseks.

Merevaigusisaldusega mattunud orgaanikakihte on Sõrve sääre idarannikul arvatavasti rohkem (Joonis 3) ning need on tihedalt seotud pisikeste rannavallide arenguga. Lõimiseanalüüsi tulemused viitavad setete kuhjumisele kõrge vee-energiaga, settematerjali muutliku sissekandega (Cooper, 2007) ja liiva domineeritud rannas (Hoffmann et al. 2005), kuhu lainetus paiskas lisaks liivastele setetele ka vetikaid ja taimi. Orgaaniline materjal, mis kaitses merevaiku lainetuse kaasakiskuva mõju eest (Hesp, 2002; Kosmowska-Ceranowicz, 2004), jäi valli taha lõksu ning mattus mereliivade alla. Kuna tegu on kerkiva rannikualaga, toimus mattumine tõenäoliselt suhteliselt kiiresti (Olsson, 2013). Meretaseme langedes ja rannajoone kaugenes kadus lainetuse mõju. Kujunes uus rand, kuhu lainetus tekitas uue valli, mille taha sai taas kuhjuda orgaaniline materjal.

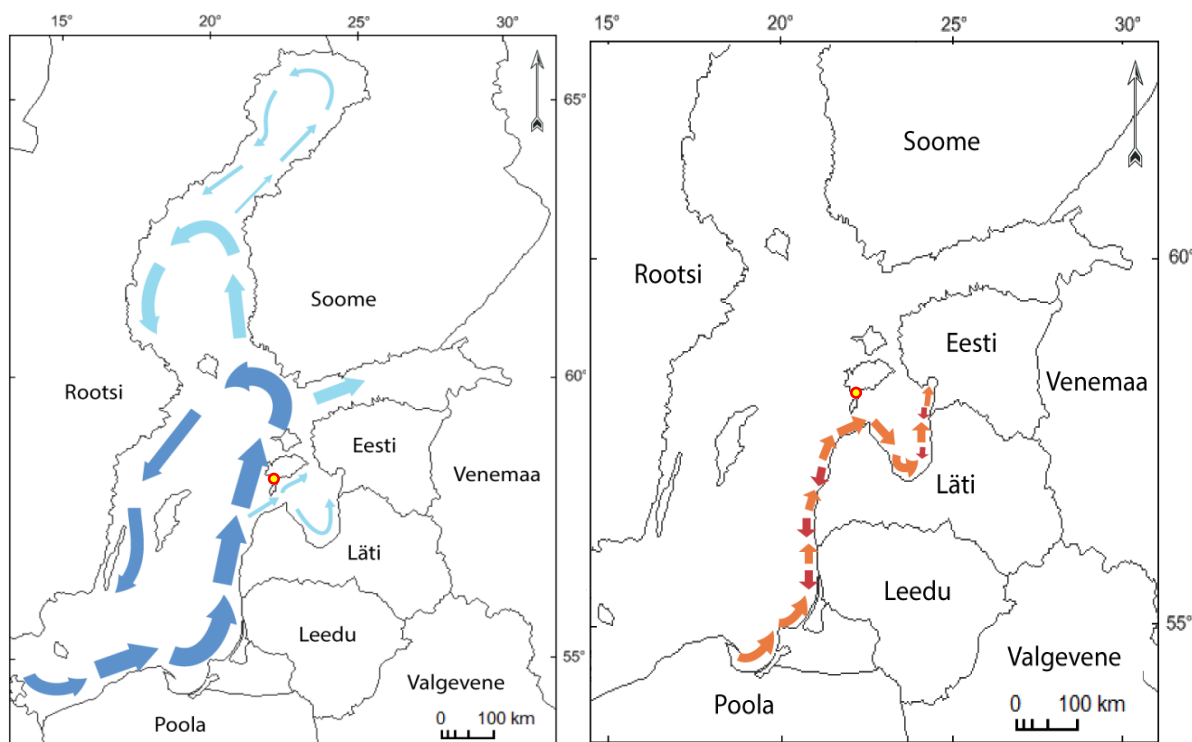
Sarnaseid merevaiku sisaldavaid ja meresetete alla mattunud orgaanikakihte on kirjeldatud ka Poolas. Wisłoujście, Górkki Zachodnie ja Gdański piirkondades on Holotseeni setetes mitmeid mattunud orgaanikakihte, mis sisaldavad suuremal määral merevaiku kui seda ümbritsevad setted (näiteks 8 m paksune Ülem-Litoriina kiht 14 m sügavusel) (Kosmowska-Ceranowicz, 2004 ja 2008).

Orgaanikakihi ja merevaigu säilimiseks setetes on oluline kihi paiknemine niisketes tingimustes, näiteks allapool põhjaveetasel. Balti merevaigu lagunemise käiku on detailselt uuritud (Pastorelli, 2011; Pastorelli et al. 2012) ning kindlaks tehtud, et see võib olla seotud nii liiga madala kui ka liiga kõrge niiskustasemega (RH – *relative humidity*). Madal niiskustase põhjustab pinna lõhenemist (Poinar Jr., 1992) ning suurendab läbipaistmatust ja happelist eritust, samas kui liigne niiskus võib kiirendada hüdrolüüsumist (Pastorelli, 2011). Merevaigu ja ka teiste orgaanilist päritolu materjalide säilimiseks sobib kõige paremini keskmine RH väärtus ($37 \pm 2\%$ RH ja $53 \pm 2\%$ RH), mille puhul peetakse väga oluliseks stabiilsust, et vältida paisumis- ja kokkutõmbumisprotsesside mõju (Pastorelli et al. 2013).

Kui Vintri setetest leitud merevaigu puhul on tegemist tüüpilise Balti merevaiguga, on loogiline järeldada, et see pärineb arvatavasti Läänemere lõuna- ja kagurannikult, kus teame täna asuvat kõige merevaigurikkamaid alasid Läänemere piirkonnas (pt. 1.3.). Läänemere lõunarannik on tänu tõusvale meretasemele erosioonile avatud (Wiśniewski ja Wolski, 2011), mistõttu toimub pidev rannikusetete läbipesu ja hulgaliselt merevaiku satub Läänemerre.

Tänu madalale tihedusele, 1050–1100 kg/m³ (Guiliano et al. 2007; Czajkowski, 2009), poorsusele (suletised) ja tihtipeale lapikule kujule, on lainetel lihtne merevaiku transportida (Langenheim, 1969; Kosmowska-Ceranowicz, 2004). Seisvas vees see upub, kuid liikumas, eelkõige soolases, jääb hõljumiks (Czajkowski, 2009). Seega võiks merevaik olla Saaremaale transporditud näiteks Läänemere veeringluse abil.

Veeringlust kontrollivad Läänemeres põhiliselt tuulte tekitatud (Suursaar, 2013) hoovused ja lokaalse mõjuga lained (Zhang et al. 2013), pikemaajalised trendid sõltuvad ka maakerke iseloomust (Kont et al. 2011). Hoovuseid juhivad talvel põhjast ja muul ajal valdavalt läänest puhuvad tuuled (Leppäranta ja Myrberg, 2009). Läänemere tsirkulatsioonimudel koosneb mitmest batümeetria kontrollitud ja enamasti tsüklilisest keerisest, põhiline pindmine vool (kuni 33 m sügavuseni) kulgeb mööda Läänemere idarannikut põhjapoole (Maslowski ja Walczowski, 2002; Leppäranta ja Myrberg, 2009; Soomere ja Viška, 2014), möödudes ka Saaremaa läänerrannikust ja Sõrve säärest (Joonis 13a). Edela-Soome juures toimub voolu hargnemine selliselt, et suurem osa pöördub tagasi mööda Rootsi idarannikut ja väiksem osa liigub edasi Soome ja Bontia lahtedesse (Maslowski ja Walczowski, 2002).



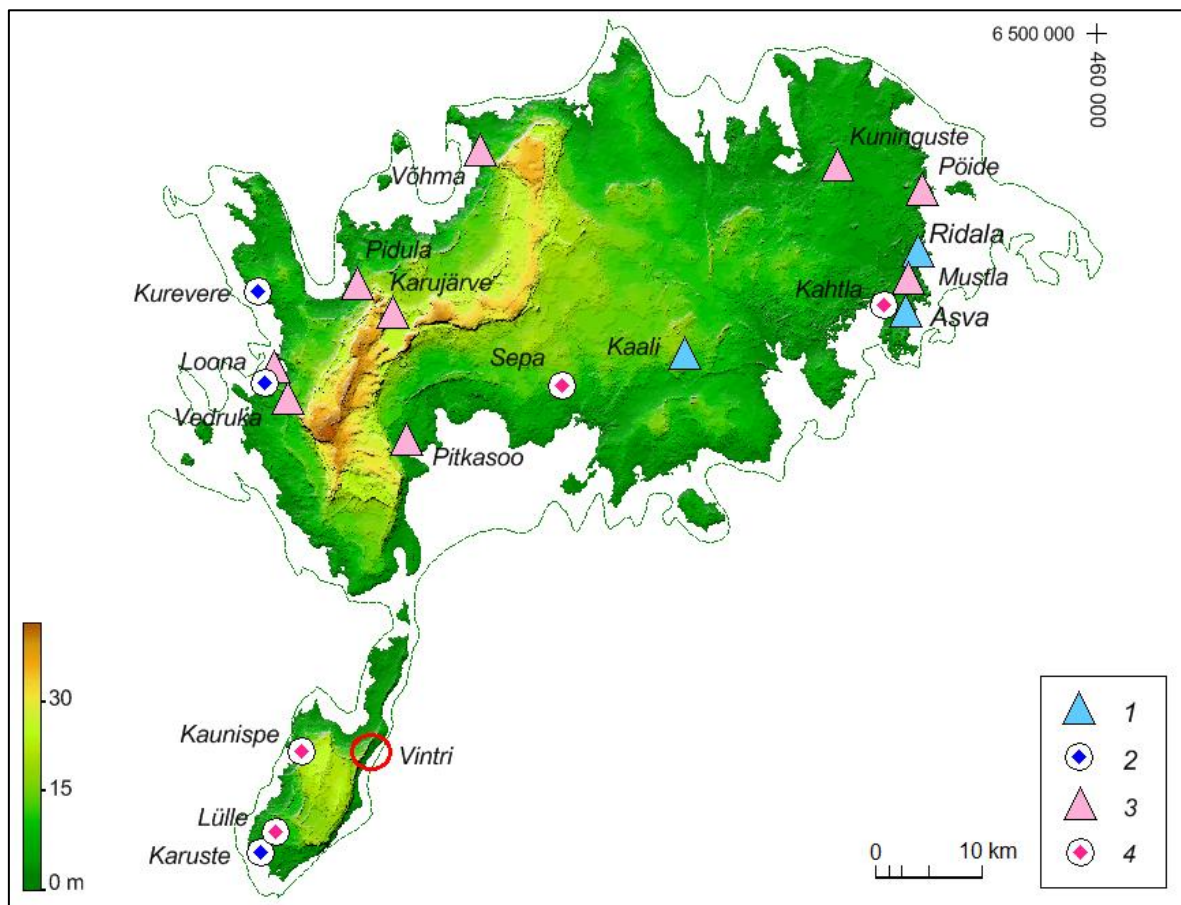
Joonis 13. a) Läänemere veeringe Maslowski ja Walczowski (2002) eeskujul. b) Setete liikumine Läänemere idarannikul Soomere ja Viška (2014) eeskujul.

Pindmise tsirkulatsiooni muster sõltub aastaajast ning perioodil oktoober–märts on hoovused harilikult tugevamad (Maslowski ja Walczowski, 2002; Kont et al. 2011; Suursaar, 2013). Enim merevaiku satubki randa just nendega kaasnevate sügistormidega, mis viitab merevaigu transpordiks soodsate tingimuste sõltuvusele temperatuurist (Kosmowska-Ceranowicz, 2004). Ühest küljest on vee madal temperatuur seotud suurema soolsuse ja viskoossusega, mis lihtsustab merevaiguterade edasikandmist, teisalt aga on just möödunud suvine vegetatsiooniperiood. Tänu väiksele tihedusele takerdub merevaik taimedesse ja vetikatesse ning paiskub siis tormide ajal koos nendega rannale (Guiliano et al. 2007).

Teise hüpoteesina on välja pakutud merevaigu edasikandumise koos rannikusetetega mööda põhja hüpeldes (Katinas, 1971). Setete liikumist mõjutavad samuti lääne- ja põhjatuuled, suunates neid mööda Läänemere idarannikut enamjaolt põhjapoole (Joonis 13b) (Soomere ja Viška, 2014).

Läänemere lõuna- ja idarannik on valdavalt seteterohke lauskrannik (Soomere ja Viška, 2014), mille pikim ühtlase sedimentatsiooniga rannikuüksus ulatub Sambia poolsaarest Riia laheni (Žaromskis ja Gulbinskas, 2010). Sambia poolsaare piirkonnast erodeeritud materjal liigub põhiliselt ida- ja kirdesuunas. Setete teekond kulgeb mööda rannikut Sambia poolsaarest kuni Pärnu laheni ning jaguneb madalama ja kõrgema laineaktiivsusega lõikudeks (Joonis 13b), kusjuures teatud aastaegadel võib mõnes lõigus setete liikumise suund pöörduda (Soomere ja Viška, 2014). Samas ei ole teada, et piki Leedu ja Läti rannikut liikuvad merelised setted ületaksid Irbe väina ning kuhjuksid Saaremaa rannikul. Seega on setete ja vees hõljuva orgaanilise aine transport erinev eelkõige Irbe väina ületamise osas, millest järeldub, et merevaik võis Saaremaa rannikule jõuda pigem Läänemere hoovuste ja vees hulpiva orgaanika abil.

Vintri loodusliku merevaigu leiud ja nende geoloogiline kontekst on olulised Saaremaa pronksiaja kultuuripärandi mõistmisel. Käesolevas töös uuritud merevaiku sisaldava meresetete alla mattunud orgaanikakihi vanus (ca. 2700-2500 aastat) paigutab selle settekihi hilisesse pronksiaega, mil merevaik sai Baltimaades üheks põhiliseks kaubaartikliks (Lang, 2007). Eestist on merevaiguleide teada kaheksast pronksiaegsest asulakohast, millest kuus (joonis 14) paiknevad Saaremaal (Ots, 2006; 2012). Kuna arheoloogilised merevaiguleiud pärinevad enamasti liivasest õhutatud pinnasest, mis ei soodusta merevaigu säilimist, on leiumaterjal tihti kehvas seisukorras (Ots, 2006).



Joonis 14. Hilis-pronksiaegne Saaremaa (ca.2600 aastat tagasi) ning pronksiaegsed asula- ja matmispaigad: 1 – Asulakohad, kust on leitud merevaiku (Ots, 2012); 2 – matmispaigad, kust on leitud merevaiku (Ots, 2012); 3 – asulakohad, kust ei ole teada merevaiguleide (Lang, 2007); 4 – matmispaigad, kust ei ole teada merevaiguleide (Lang, 2007).

Kõige rikkalikum leiukoht on Asva linnusasula Saaremaa kagurannikul, kust pärineb 120 merevaigutükki, mille hulgas nii töödeldud esemeid kui ka töötlemata terasid. Mõned neist võivad aga olla seotud noorema asulaga. Naakamäe asulakohast on teada 21 merevaiguleidu, ent enamus neist on väga halvasti säilinud. Loona asulakohaga on võimalik seostada üheksat leidu, kuid ka siin võib tegu olla noorema asula materjaliga. Näiteks on Loona asulakoha kivistkalmest leitud kaheauguline merevaigust nõop (Lang, 2007). Väheste ja peamiselt töötlemata merevaiguga on esindatud Saaremaa pronksiaegsed Ridala ja Kaali kindlustatud asulakohad. (Ots, 2006)

Enamus arheoloogilistest merevaiguleidudest on arvatavasti pärit Lätist ja Leedust, millele viitab esemetüüpide märkimisväärne sarnasus Läti ja Leedu töötlemiskeskuste toodangule (Ots, 2006). On olemas ka võimalus, et Vintri leiumaterjali näol on tegemist näiteks merevaiku transportinud paadi hukuga ning merevaigulasti randa uhtumisega. Samas, ei ole Vintri merevaiguleidude seas ühtegi inimtegevuse jälgedega tera. Saaremaa pronksiaegsetes asulakohtades puuduvad üheselt kindlaks tehtavad merevaigu töötlemisjäägid ning töötlemata merevaigu ja pooltoodetena käsitletavate leidude hulk on väike (Ots, 2006). Sellegipoolest võib loodusliku merevaigu rohke andmestiku põhjal tõenäoliselt pidada ka kohaliku toorme kasutamist esemete valmistamiseks.

Käesoleva uurimuse alusel võib välja tuua järgnevad olulisemad järeldused:

- Vintri leiukoha merevaik on seotud ligikaudu 1 m sügavusel leviva rannataimede seemneid ja triivpuitu sisaldava mattunud orgaanikakihi, mis kuhjus kunagises pronksiaja rannavööndis ca. 2700–2500 aastat tagasi.
- Infrapunaspektroskoopia ja stabiilsete isotoopide analüüside põhjal on Vintri merevaiguleidude puhul tegemist suksiniidi ehk Balti merevaiguga. Vaigu eritumine leidis aset subtroopilises või troopilises kliimas Paleotseeni–Eotseeni jooksul ning vaigu kujunemine merevaiguks toimus Saaremaast madalamatel laiuskraadidel.
- Kõige tõenäolisemalt on merevaik Sõrve sääre piirkonda transporditud Läänemere lõuna- ja kagurannikult valdavalt põhja- ja kirdesuunas kulgevate hoovustega. Merevaik, mis oli takerdunud taimedesse ja vetikatesse, paiskus tormide ajal lainetusega rannale.
- Merevaiku sisaldav orgaanikakiht mattus suhteliselt kiiresti rannaliivade alla ning säilis tänu soodsatele liigniisketele tingimustele.
- 2600 aastat tagasi, mil Vintri paiknes rannajoonel, oli arvatavasti tormiderohke LIA-tüüpi periood ja soodsad tingimused merevaiku sisaldava orgaanikakihi kujunemiseks. Seega on võimalik, et pronksiaja inimesed käisid enne kihi mattumist Vintri rannalt merevaiku korjamas.

Kokkuvõte

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli selgitada Saaremaa Vintri loodusliku merevaigu leiukoha võimalikku päritolu ning kirjeldada merevaiguleidude settekeskkonda ja omadusi. Vintri leiukoha setetest on teada Eestis kõige enam merevaiguleide ning nende geoloogiline kontekst oluline Saaremaa pronksiaja kultuuripärandi, sealhulgas tollaste kaubandusvõrgustike mõistmisel. Töö käigus kirjeldati Vintri leiukoha setteid ning määrati nende vanust, uuriti merevaigu geokeemilisi omadusi ning koostati piirkonna kohta Läänemere rannavööndi paleogeograafilised rekonstruktsioonid. Selgitamaks merevaigu sattumist Saaremaa setetesse uuriti kirjanduse põhjal hoovuste ja setete liikumist Läänemeres.

Infrapunaspektroskoopia ja stabiilsete isotoopide analüüside põhjal selgus, et Vintri merevaiguleidude puhul on tegemist suksiniidi ehk Balti merevaiguga. Infrapunaspektril avaldus selgelt vaid Balti merevaigule omane neeldumine, mida tuntakse Balti õlana. Stabiilsete isotoopide suhted viitavad vaigu eritumisele subtroopilises või troopilises kliimas ning vaigu kujunemisele merevaiguks Saaremaast madalamatel laiuskraadidel.

Uurimusest selgus, et Vintri leiukoha merevaik on seotud ligikaudu meetrisügavusel leviva mattunud orgaanikakihi, millest ka käesoleva töö käigus kaks merevaigutükki leiti. Nii setete omadused, orgaanikakihi botaaniline koostis kui ka paleorannavööndi rekonstruktsioon viitavad kihi kujunemisele kunagises rannavööndis, kuhu lainetus lisaks liivastele setetele ka vees hulpinud taimi ja vetikaid paiskas. Merevaiku sisaldav orgaanikakiht kuhjus pronksiaja rannas, ligikaudu 2700–2500 aastat tagasi, kui Vintri leiukoht ja Sõrve olid üle Läätsa muinassaare Saaremaast eraldatud Salme ja Palaja väinadega.

Tõenäoliselt on merevaik, takerdununa taimedesse ja vetikatesse, Vintri piirkonda transporditud valdavalt põhja- ja kirdesuunas kulgevate hoovustega Läänemere lõuna- ja kagurannikult, kus paiknevad teadaolevalt selle piirkonna kõige rikkalikumad merevaigulasundid. Tänapäeval satub kõige rohkem merevaiku Läänemere lõuna- ja kagurannikule sügistormidega, kui vesi on madalama tihedusega ja möödunud on suvine vegetatsiooniperiood. Ligikaudu 2600 aastat tagasi oli Põhja-Euroopas tormiderohkem

Väikese Jääaja tüüpi periood, mis võis pakkuda soodsaid tingimusi merevaigu transpordiks Vintri setetesse. Kuna tegu on kerkiva rannikualaga, mattus merevaiku sisaldav orgaanikakiht suhteliselt kiiresti rannaliivade alla ning säilis tänu soodsatele liigniisketele tingimustele.

Seega oli pronksiaja inimesel võimalus ligikaudu 2700–2500 aastat tagasi käia Vintri rannas merevaiku kogumas ning seega võib osa Saaremaa pronksiaja rikkalikust merevaigu leiumaterjalist olla valmistatud ka kohalikust toormest.

Natural amber in the postglacial sediments of Saaremaa

Triine Post

Summary

One of the largest deposits of natural amber lies in the coastal areas of the Baltic Sea. The Baltic amber in Poland, Kaliningrad Oblast and Lithuania is often mentioned in literature but there is very little information about natural amber in Estonia. Now, several archaeological amber finds from Bronze Age settlement sites in Saaremaa have given a reason to discuss, if it was possible that Prehistoric people collected amber on their own coast (Ots, 2012). Current MSc theses describes geology of a deposit of natural amber in the village of Vintri on the Sõrve spit on Saaremaa, first described by Mirja Ots (2012). The site was pointed out by a local inhabitant, who has collected about 200 nodules of amber from his garden.

The aim of this study is to clarify the origin of natural amber findings found in the sediments in the village of Vintri and to describe its depositional environment. Vintri site is the richest in Estonia in terms of natural amber finds and its geological context is important for understanding the Bronze Age cultural heritage, including trade network. To achieve the goal of the study, amber finds were analyzed geochemically (ATR-FT-IR spectroscopy and stable isotope analysis of H and C), sediments were described and dated and palaeogeographic reconstructions were created.

Results show that infrared spectra and isotopic composition of analyzed Vintri samples are referring to Baltic amber, also known as succinite. The stable isotope ratio reflects subtropical or tropical climate conditions of resin flow and transformation of resins into fossil amber in the lower latitudes than Saaremaa.

During the field work, a layer (up to 20 cm) of buried organic matter containing pieces of natural amber was discovered in Holocene coastal plain in Vintri. The organic layer is buried under ca 90 cm-thick sandy coastal deposits and consists mostly of the remains of coastal plants. Based on the properties of the sediment, the botanical composition of the organic matter and palaeogeographic reconstruction it is probable, that the organic layer was accumulated in the coastal zone. Seeds of *Polygonum lapathifolium* within buried

organic matter have been radiocarbon dated to the Late Bronze Age and beginning of the Pre-Roman Iron Age (2700–2500 yr BP) representing the time of the formation of coastal deposits in Vintri. Palaeogeographic reconstruction shows that at about 2700–2500 cal yr BP the Vintri and Sõrve area was an island separated from Saaremaa by narrow Salme and Palaja straits.

It is probable that amber was transported to Saaremaa within plant matter from the S or SE coast of Baltic Sea, where deposits of natural amber are common. This is also supported by prevailing currents trajectories which move water masses from southern coast to Saaremaa area. Amber and its bearing organic bed was later buried under the coastal deposits and preserved well due to the relatively high humidity of the sediment. Current study shows that during the Bronze Age it was possible to collect natural amber directly from the coastal zone in Vintri and therefore remains also possibility that some of the Bronze Age find material could originate from the local sources.

Tänuavaldused

Esmalt soovin tänada oma juhendajat, Alar Rosentaud, kelle kannatlik meel ja toetus olid käesoleva magistritöö valmimisel asendamatud. Suure tänu olen võlgu nii oma magistritöö teema kui ka enamike analüüsitud merevaiguterade eest Mirja Otsale.

Tänan Hando-Laur Habichti, kes oli nõu ja jõuga suureks abiks välitöödel, ning Signe Vahurit, Holar Seppa ja Karlis Muehlenbachsi, kes hoolitsesid laboratuursete analüüside eest. Soovin tänada Sirje Hiidet, kes aitas määrata töös käsitletud orgaanikakihi botaanilist koostist, ja Kalle Kirsimäed probleemsete andmete lahtimõtestamise eest. Samuti tänan Silver Odrat, kes oli lahkelt nõus mulle Vintri merevaiguleiuala tutvustama.

Kasutatud materjalid

Anderson, K. B. 1995. The nature and fate of natural resins in the geosphere. Part V. New evidence concerning the structure, composition, and maturation of Class I (polylabdanoid) resinites. In: Amber, resinite and fossil resins (eds K. B. Anderson & J. C. Crelling), pp. 105–129. Washington, DC: American Chemical Society.

Anderson, K. B. ja LePage, B. A. 1995 Analysis of fossil resins from Axel Heiberg Island, Canadian Arctic. In Amber, resinite and fossil resins (eds. K. B. Anderson & J. C. Crelling), pp. 170–192. Washington, DC: American Chemical Society.

Bluijijene, A. 2011. Northern Gold: Amber in Lithuania (c. 100 to c. 1200). In: East Central and Eastern Europe in the Middle Ages, vol. 18. Brill, Leidene Boston, 480 p.

Blott, S. J. ja Pye, K. 2001. Gradistat: A Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments. Earth Surf. Process. Landforms 26, 1237–1248.

Bohlmann J., Meyer-Gauen G. ja Croteau R. 1998. Plant terpenoid synthases: molecular biology and phylogenetic analysis. Proc. Natl Acad. Sci. USA 95, 4126–4133.

Cooper, J. A. G. 2007. High Energy Coasts Sedimentary Indicators. In: Elias, S. A. (Ed). Encyclopedia of Quaternary Science. Amsterdam. Elsevier, 2983–2993.

Czajkowski, M. J. 2009. Amber from the Baltic. In: Mercian Geologist, 17 (2) 86 - 92

Derrick, M. R., Stulik, D. ja Landry, J. M. 1999. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*; The Getty Conservation Institute: Los Angeles.

Diefendorf, A. F., Freeman K. H. ja Wing S. L. 2012. Distribution and carbon isotope patterns of diterpenoids and triterpenoids in modern temperate C3 trees and their geological significance. Geochim. Cosmochim. Acta 85, 342–356.

DiTomaso, J.M., Kyser, G. B., Oneto, S. R., Wilson, R. G., Orloff, S. B., Anderson, L. W., Wright, S. D., Roncoroni, J. A., Miller, T. L., Prather, T. S., Ransom, C., Beck, K. G., Duncan, C., Wilson, K. A. ja Mann, J. J. 2013. Weed Control on Natural Areas in the Western United States. Weed Research and Information Center. University of California.

- Dora, G. U., Kumar, V. S., Philip, C. S., Johnson, G., Vinayaraj, P. ja Gowthaman, R. 2011. Textural characteristics of foreshore sediments along Karnataka shoreline, west coast of India. *International Journal of Sediment Research* 26:3, 364-377.
- Eilart, J. 1966. Merevaik – taimse päritoluga mineraal. *Eesti loodus*, 6, 321 – 327.
- Ekman, M. 1996. A consistent map of the postglacial uplift of Fennoscandia. *Terra Nova* 8, 158–165.
- Folk, R. L. ja Ward, W. C. 1957. Brazos River Bar – a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 27, No. 1, pp. 3-26.
- Gaigalas, A. ja Halas, S. 2009. Stable Isotopes (H, C, S) and the Origin of Baltic Amber. In: *Geochronometria* 33. 33 – 36
- Guiliano, M., Asia, L., Onoratini, G. ja Mille, G. 2007. Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of ambers. *Spectrochimica, Acta Part A* 67 1407–1411
- Heiri, O., Lotter, A., F. ja Lemcke, G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology* 25.101–110.
- Hesp, P. 2002. Foredunes and blowouts: initiation, geomorphology and dynamics. *Geomorphology* 48. 245–268
- Hoffmann, G., Lampe, R. ja Barnasch, J. 2005. Postglacial evolution of coastal barriers along the West Pomeranian coast, NE Germany. *Quaternary International* 133–134, 47–59.
- Katinas, V. 1971. Amber and amber-bearing deposits of the southern baltic area. “Mintis”, Vilnius: 156pp (vene k.)
- Kharin, G., Emelyanov, E. M. ja Zagorodnich, V. A. 2004. Paleogene Mineral Resources of the SE Baltic Sea and Sambian Peninsula. In: *Mineral Resources of the Baltic Sea*, Hannover. 63-72

- Kont, A., Jaagus, J., Orviku, K., Palginõmm, V., Ratas, U., Rivis, R., Suursaar, Ü. ja Tõnisson, H. 2011. Natural Development and Human Activities on Saaremaa Island (Estonia) in the Context of Climate Change and Integrated Coastal Zone Management. In: G. Schernewski et al. (eds.). *Global Change and Baltic Coastal Zones*, chapter 8.
- Kosmowska-Ceranowicz, B. 2004. Quaternary Amber-bearing Deposits on the Polish Coast. In: *Mineral Resources of the Baltic Sea*, Hannover. 73-84
- Kosmowska-Ceranowicz, B. 2008. Glowing stone: Amber in Polish deposits and collections. In: *Przegląd Geologiczny*, vol. 56, nr 8/1, 604-610
- Lambeck, K. ja Chappell, J. 2001. Sea level change through the last glacial cycle. *Science* 292, 679–686.
- Lampe, R. 2005. Lateglacial and Holocene water-level variations along the NE German Baltic Sea coast: review and new results. *Quaternary International* 133–134, 121–136.
- Lampe, R., Naumann, M., Meyer, H., Janke, W. ja Ziekur, R. 2011. Holocene Evolution of the Southern Baltic Sea Coast and Interplay of Sea-Level Variation, Isostasy, Accommodation and Sediment Supply. In: J. Harff et al. (eds.). *The Baltic Sea Basin, Central and Eastern European 233 Development Studies*, chapter 12
- Lang, V. 2007. The Bronze and Early Iron Ages in Estonia. *Estonian Archaeology* 3. Tartu: Tartu Ülikooli Kirjastus
- Langenheim J. H. 1969. Amber: a botanical inquiry. *Science* 163, 1157–1169
- Langenheim, J. H. 2003 *Plant resins: chemistry, evolution, ecology and ethnobotany*. Portland, OR: Timber Press.
- Langenheim J. H. ja Beck C. W. 1965. Infrared spectra as a means of determining botanical sources of amber. *Science* 149, 52–54
- Leppäranta, M. ja Myrberg, K., 2009. *Physical oceanography of the Baltic Sea*. Springer Praxis, Berlin, Heidelberg, 378 pp.
- Martínez-Richa, A., Vera-Graziano, R., Rivera, A. ja Joseph-Nathan, P. 2000. A solid-state ¹³C NMR analysis of ambers. *Polymer* 41, 743–750

- Maslowski, W. ja Walczowski, W. 2002. Circulation of the Baltic Sea and its connection to the Pan-Arctic region – a large scale and high-resolution modeling approach. *Boreal Environment Research*. 7: 319-325
- McGarvey, D. J. ja Croteau, R. 1995. Terpenoid metabolism. *Plant Cell* 7, 1015–1026.
- McKellar R. C., Wolfe A. P., Tappert R. ja Muehlenbachs K. 2008. Correlation between Grassy Lake and Cedar Lake ambers using infrared spectroscopy, stable isotopes, and palaeoentomology. *Can. J. Earth Sci.* 45, 1061–1082.
- Nissenbaum, A. ja Yakir, D. 1995. Stable isotope composition of amber. In: Anderson KB, Crelling JC (eds) *Amber, resinite and fossil resins*. (ACS symposium series 617) ACS, Washington, DC, pp 32–42
- Nissenbaum, A., Yakir, D ja Langenheim, J. H. 2005. Bulk carbon, oxygen, and hydrogen stable isotope composition of recent resins from amber-producing *Hymenaea*. *Naturwissenschaften* 92:26–29
- Olsson, P. A. 2013. On modelling of postglacial gravity change. Thesis for the degree of doctor of philosophy. Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
- Ots, M. 2006, Merevaiguleiud Baltimaade kivi- ja pronksiaja muististes. Magistritöö. Tartu Ülikool. 1 – 163
- Ots, M. 2012. The significance of deposits of natural amber in Estonia in the context of early metal age society. In: *Archaeologia Baltica* 17, 46-58
- Otto, A. ja Wilde, V. 2001. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers – a review. *Bot. Rev.* 67, 141–248.
- Pastorelli, G. 2011. Identification of volatile degradation products from Baltic amber by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem*, 399:1347–1353
- Pastorelli G., Richter, J. ja Shashoua, Y. 2011. Photoageing of Baltic amber e Influence of daylight radiation behind window glass on surface colour and chemistry. *Polymer Degradation and Stability* 96, 1996-2001

Pastorelli G., Richter, J. ja Shashoua, Y. 2012. Evidence concerning oxidation as a surface reaction in Baltic amber. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 106, 124–128.

Pastorelli, G., Shashoua, Y. ja Richter, J. 2013. Hydrolysis of Baltic amber during thermal ageing – An infrared spectroscopic approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 106, 124–128

Poinar Jr, G. O. 1992. *Life in amber*. Stanford, CA: Stanford University Press.

Poinar Jr, G. O. ja Mastalerz, M. 2000. Taphonomy of fossilized resins: determining the biostratigraphy of amber. *Acta Geologica Hispanica*, v. 35, nr 1-2, p. 171-182

Rabiu, A., Akinigbagbe, E. A., Imo, D. O., Imhansoloeva, T. M., Ibitola, M. P., Faleye, B. R. ja Shonde, O. 2011. Textural Characteristics of Bottom Sediments in Parts of the Lagos Atlantic/Seabed Coastal Waters. *Acta Satech* 4(1): 64 - 73

Reimann, T., Tsukamoto, S., Harff, J., Osadczuk, K. ja Frechen, M. 2011. Reconstruction of Holocene coastal foredune progradation using luminescence dating — An example from the Świna barrier (southern Baltic Sea, NW Poland). *Geomorphology* 132, 1–16.

Roman-Sierra, J., Munoz-Perez, J. J. ja Navarro-Pons, M. 2013. Influence of sieving time on the efficiency and accuracy of grain-size analysis of beach and dune sands. *Sedimentology* 60, 1484–1497.

Rosentau, A., Veski, S., Kriiska, A., Aunap, A., Vassiljev, J., Saarse, L., Hang, T., Heinsalu, A. ja Oja, T. 2011. Palaeogeographic Model for the SW Estonian Coastal Zone of the Baltic Sea. In: J. Harff et al. (eds.), *The Baltic Sea Basin*, Central and Eastern European Development Studies. Chapter 8.

Rosentau, A., Muru, M., Kriiska, A., Subetto, D. A., Vassiljev, J., Hang, T., Gerasimov, D., Nordqvist, K., Ludikova, A., Lõugas, L., Raig, H., Kihno, K., Aunap, R. ja Letyka, N. 2013. Stone Age settlement and Holocene shore displacement in the Narva-Luga Klint Bay area, eastern Gulf of Finland. *Boreas*, Vol. 42, pp. 912–931.

Saarse, L., Vassiljev, J. ja Miidel, A. 2003. Simulation of the Baltic Sea shorelines in Estonia and neighbouring areas. *Journal of Coastal Research* 19, 261–268.

- Saarse, L., Vassiljev, J. ja Rosentau, A. 2009. Ancyclus Lake and Litorina Sea transition on the Island of Saaremaa, Estonia: a pilot study. *Baltica*, Vol. 22 (1), 51-62. Vilnius.
- Seppä, H., Björne, A. E., Telford, R. J., Birks, H. J. B ja Veski, S. 2009. Last nine-thousand years of temperature variability in Northern Europe. *Climate of the Past*, 5, 523–535.
- Soomere, T. ja Viška, M. 2014. Simulated wave-driven sediment transport along the eastern coast of the Baltic Sea. *Journal of Marine Systems* 129, 96–105.
- Sutherland, R. A., 1998. Loss-on-ignition estimates of organic matter and relationships to organic carbon in fluvial bed sediments. *Hydrobiologia* 389: 153–167.
- Suursaar, Ü. 2013. Locally calibrated wave hindcasts in the Estonian coastal sea in 1966–2011. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 62, 1, 42–56
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E. ja Billups, K. 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science* 292, 686–693.
- Zeebe, R. E. 2013. What caused the long duration of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum? *Paleoceanography*, vol. 28, 440–452.
- Zhang, W., Deng, J., Harff, J., Schneider, R. ja Dudzinska-Nowak, J. 2013. A coupled modeling scheme for longshore sediment transport of wave-dominated coasts – A case study from the southern Baltic Sea. *Coastal Engineering* 72, 39–55.
- Žaromskis, R. ja Gulbinskas, S. 2010. Main patterns of coastal zone development of the Curonian Spit, Lithuania. *Baltica* 23 (2), 149–156.
- Tappert, R., McKellar, R. C., Wolfe, A. P., Tappert, M. C., Ortega-Blanco, J. ja Muehlenbachs, K. Stable carbon isotopes of C₃ plant resins and ambers record changes in atmospheric oxygen since the Triassic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121, 240–262
- Trapp S. ja Croteau R. 2001. Defensive resin biosynthesis in conifers. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. 52, 689–724.
- Utescher, T. ja Mosbrugger, V. 2007. Eocene vegetation patterns reconstructed from plant diversity - a global perspective. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol* 247, 243–271.

Vahur, S. 2010. Expanding the possibilities of ATR-FT-IR spectroscopy in determination of inorganic pigments. PhD Thesis; Tartu Ülikool.

Vávra, N. 2008. The Chemistry of Amber – Facts, Findings and Opinions. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien*. 111 A, 445–474

Weitschat, W. ja Wichard, W. 2002. Atlas of Plants and Animals in Baltic Amber. Verlag Dr. Friedrich Pfeil. München: 256pp

Wilson, A. M., Huettel, M. ja Klein, S. 2008. Grain size and depositional environment as predictors of permeability in coastal marine sands. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 80 193–199

Wiśniewski B. ja Wolski T. 2011. A long-term trend, fluctuations and probability of the sea level at the southern Baltic coast. *Journal of Coastal Research*, SI 64 (Proceedings of the 11th International Coastal Symposium), 255-259. Szczecin, Poland

Wolfe, A. P., Tappert, R., Muehlenbachs, K., Boudreau, M., McKellar, R. C., Basinger J. F. ja Garrett, A. 2009. A new proposal concerning the botanical origin of Baltic amber. *Proceedings of the Royal Society B*, 276, 3403–3412

Yamamoto, S., Otto, A., Krumbiegel, G. ja Simoneit, B. R. T. 2006 The natural product biomarkers in succinite, glessite and stantienite ambers from Bitterfeld, Germany. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 140, 27–49.

Kasutatud internetiallikad

Succinates. The National Center for Biotechnology Information (NCBI)

[<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/mesh/68013386>] (21.05.2014)

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Triine Post

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose,

„Merevaiguleiud Saaremaa pärastjääaegsetes setetes“,

mille juhendaja on Alar Rosentau,

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus 23.05.2014